

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIEGO FARAGO PASTEGA

**Colisões elásticas de elétrons de baixa energia
por sistemas em fase gasosa e fase líquida**

Curitiba

2017

DIEGO FARAGO PASTEGA

Colisões elásticas de elétrons de baixa energia por sistemas em fase gasosa e fase líquida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega
Coorientadora: Prof. Dr. Kaline Rabelo Coutinho

Curitiba

2017

P291c

Pastega, Diego Farago

Colisões elásticas de elétrons de baixa energia por sistemas em fase gasosa e fase líquida / Diego Farago Pastega. – Curitiba, 2017.

151 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas ,
Programa de Pós-Graduação em Física , 2017.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega – Co-orientador: Kaline
Rabelo Coutinho,.

Bibliografia: p. 141-151.

1. Elétrons. 2. Elétrons – Captura. 3. Elétrons – Distribuição. 4.
Espalhamento elástico. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio
Henrique Franco. III. Coutinho, Kaline Rabelo . IV. Título.

CDD: 530.141



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DIEGO FARAGO PASTEGA** intitulada: **Colisões de Elétrons de Baixa Energia com Sistemas em Fases Gasosa e Líquida**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 04 de Agosto de 2017.

MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK
Avaliador Interno (UFPR)

MARCO AURELIO PINHEIRO LIMA
Avaliador Externo (UNICAMP)

MARLUS KOEHLER
Avaliador Interno (UFPR)

LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO
Avaliador Externo (UFSC)

à todos que lutam pela ciência no país.

Agradecimentos

O trabalho de investigação científica pode ser muitas vezes uma atividade solitária, seja por passar horas em frente ao computador efetuando cálculos, tratando dados e fazendo gráficos ou por passarmos dias a fio escrevendo artigos, relatórios e teses. Se ilude aquele que pensa que desta forma, os méritos de um trabalho científico estão a encargo somente de seus autores. Em particular esta tese não é diferente, por mais que leve meu nome, existe um porção de pessoas e entidades que, de alguma forma, me auxiliaram no desenvolvimento da mesma. Assim sendo, reservo esta parte do texto para que, mesmo de forma singela, eu possa expressar meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma me deram suporte para chegar até aqui.

- Pelo suporte financeiro agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- Agradeço as entidades UFPR, Departamento de Física e Programa de pós-graduação em Física, pelo espaço físico e institucional que auxiliam o desenvolvimento e formação de profissionais da ciência. Agradeço ainda aos funcionários destas entidades, em especial à Gislaine (secretária do programa de pós-graduação em Física) pela prontidão e atenção para com os alunos do programa.
- Ao meu orientador Márcio Henrique Franco Bettega, agradeço primeiramente pela oportunidade dada a mim oito anos atrás, ao me aceitar como aluno de iniciação científica. Agradeço ainda pelo tempo, apoio e ensinamentos dentro e fora das portas da universidade durante todo este tempo, além de todas oportunidades.
- A minha coorientadora Kaline Rabelo Coutinho, agradeço pela orientação e ensinamentos do que foi pra mim um desafio de aprender uma nova linha de pesquisa durante o desenvolvimento desta tese.
- Aos professores Gilberto Medeiros Kremer, Wilson Marques Junior, Sérgio D’Almeida Sanchez, Rodrigo José Ochekoski Mossanek, Marlus Koehler, Luis Guilherme de Carvalho Rego e Marco Aurélio Pinheiro Lima, agradeço pelas sugestões e correções do texto de qualificação e texto final da tese de doutorado.
- Ao professor Carlos de Carvalho agradeço pelo suporte computacional.
- Aos professores Filipe Ferreira da Silva e Paulo Limão-Vieira agradeço pela recepção, orientação e amizade ao longo do período de doutorado sanduíche na Universidade Nova de Lisboa - Portugal. Juntamente agradeço aos meus colegas do LCAM Guilherme, Mónica, Ameixa, Tiago, André, Telma, Manu e Alexandra.
- Aos colegas do Grupo de Física Atômica e Molecular agradeço pelas discussões, reuniões de grupos, conversas no café e divagações da vida. A convivência com vocês foi fundamental para o desenvolvimento e aprendizagem que geraram esta tese. A Alessandra devo um agradecimento especial, pelas discussões mais profundas, desa-bafos, conselhos sobre a vida, amizade e por ter me ajudado a encontrar abrigo em Portugal. Ao Matheus agradeço pela oportunidade de auxiliar no desenvolvimento de parte de seus trabalhos. Ao professor Thiago agradeço pela porta que foi aberta

por ele, o que permitiu o desenvolvimento deste trabalho, também agradeço pelas valiosas discussões científicas ao longo do tempo. Agradeço ainda ao Fabris, pela disponibilidade em me auxiliar em algumas implementações.

- Agradeço aos colegas da pós-graduação e em especial ao Guedes, Lucas, Furlan, Paulo, Ali e Henrique pela amizade e companheirismo neste período.

Obviamente nem só do meio acadêmico vive a ciência, o cientista (ou aspirante a cientista) é, antes de mais nada um ser-humano, que em sua essência é um ser social, cheio de defeitos, medos, aspirações e necessidades. Desta forma deixo aqui meus agradecimentos a todos que mesmo fora da academia contribuíram muito para o desenvolvimento desta tese.

- Primeiramente aos meus pais, Douglas Ruy Pastega e Rosemari Farago Pastega, que nunca desistiram de mim, e fizeram tudo o que estava em seus alcances para me apoiar em todas as decisões que tomei durante minha vida. Muito obrigado pelo suporte, carinho e educação. Agradeço também a minha irmã, Susan.
- Aos meus familiares.
- A minha amada esposa Dani, que sempre me deu suporte emocional, carinho, atenção e paciência durante todo período de doutoramento. Você foi sempre motivo de inspiração pra mim, um exemplo de pessoa!
- A minha Filha Mariana e minha enteada Julia, agradeço pelos momentos de descontração e carinho.
- Aos meus amigos, em especial os Fiujinhos.

Resumo

Apresentamos o espectro de ressonâncias oriundos da colisão elástica de elétrons de baixa energia com sistemas moleculares em fase gasosa e fase líquida. Para os alvos moleculares em fase gasosa os espectros de ressonâncias foram obtidos por meio de cálculos de espalhamento elástico na aproximação de núcleos fixos, na geometria de equilíbrio do alvo efetuados com o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais. Foram alvo de estudo a molécula de tolueno e os três isômeros de xileno em fase gasosa. Para os quatro sistemas foram identificadas de três ressonâncias de forma π^* . Por comparar as seções de choque de espalhamento das moléculas de benzeno, tolueno e xileno investigamos o efeito de metilação de anéis aromáticos. Comparando as seções de choque dos isômeros de xileno entre si, investigamos o efeito isômero e identificamos diferentes tempos de vida para o aprisionamento do elétron nos orbitais π^* das moléculas. Para os alvos moleculares em fase líquida elaboramos um protocolo de estudo para tais sistemas. A descrição da fase líquida é feita através de simulações clássicas de Monte Carlo. As configurações geradas nas simulações são selecionadas apropriadamente de acordo com características geométricas e caráter doador/aceitador das moléculas de água nas ligações de hidrogênio com o soluto. As configurações representativas do sistema em fase líquida (sistemas microssolvatados) são utilizadas em cálculos de espalhamento afim de obter o espectro de ressonâncias de tais sistemas e desta forma identificar o efeito da microssolvatação em ressonâncias de forma do tipo π^* e σ^* . Foram estudadas as moléculas de furano, pirimidina e diclorometano em meio aquoso. Para a molécula de furano apresentamos cálculos de espalhamento para complexos formados por uma molécula de água e uma molécula de furano. As ressonâncias de forma π^* deste sistema são estabilizadas quando a água tem papel de doadora de prótons nas ligações de hidrogênio e desestabilizadas no caso contrário. Em contrapartida as ressonâncias σ^* parecem sempre se estabilizarem. Apresentamos cálculos de espalhamento por complexos de pirimidina com uma e duas águas. Para tais sistemas os resultados teóricos apontam para a supressão da primeira ressonância π^* da pirimidina nos complexos com água. Para o diclorometano investigamos o efeito da microssolvatação em ressonâncias de forma do tipo σ^* . Estas ressonâncias podem estabilizar ou desestabilizar independente do papel da água na ligação de hidrogênio. Propõem-se para este sistema um esquema de polarização onde permitimos somente excitações virtuais soluto-soluto, este esquema se mostrou eficiente na descrição da polarização de tais sistemas.

Palavras-chave: elétrons, espalhamento elástico, método multicanal de Schwinger, microssolvatação

Abstract

We present the resonance spectra from low energy electron collisions by molecular targets in both gas and liquid phase. For the molecular targets in gas phase the resonance spectra were obtained by scattering calculations within fixed nuclei approximation in the equilibrium geometry of the target performed with the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials. We studied the molecule of toluene and the three Xylene isomers in the gas phase. For the four molecular targets we identify three π^* shape resonances. By comparing the integral cross sections of benzene, toluene and xylene we investigated the metilation effect of aromatic rings in the elctron-molecule colision. By comparing the integral cross section of three xylenes we identify diferent life times for the electron attachment into π^* molecular orbitals. For the molecular targets in liquid phase we propose a protocol to study such targets. The liquid phase is described by classical Monte Carlo simulations. The configurations generated provided by simulation are appropriately selected acorrding geometric criteria and by the donor/acceptor character role played by the water molecules in the hydrogen bonds. The representative configurations of the liquid phase were used in the scattering calculation in order to obtain the resonance spectra of such targets to identify the effect of the microsolvation in π^* and σ^* shape resonances. We studied furan, pyrimidine and dichlorine methane in aqueous media. For the furan molecule we present the scattering calculations by the complex formed by one furan molecule and one water molecule. The π^* shape resonance of this target is stabilized when water molecule plays proton donor role in the hydrogen bonds and its destabilized otherwise. In the other hand the σ^* shape ressonances seems to always stabilize. We present scattering calculations by pyrimidine complexes containing one and two water molecules. For such targets the theoretical results point to the suppression of the first π^* ressonance of pyrimidine in the hydrateted complexes. For the dichlorine methane we investigated in particularly the microsolvation effect in the σ^* shape ressonances. This ressonances can both stabilize or destabilize independently of the role played by water molecules in the hidrogen bond. It is proposed a polarization scheme for this kind of molecular targets, where we only allowed virtual excitations solute-solute type. It is proposed a polarization scheme for this kind of molecular targets, where we only allowed virtual excitations solute-solute type. this procedure shows effective to describe the polarization effect in such targets.

Keywords: electron, elastic scattering, Schwinger multichannel method, microssolvation

As seguintes publicações são resultados do desenvolvimento da presente tese:

- Sakaamini A, Hargreaves L. R, Khakoo M. A, Pastega D. F and Bettega M. H. F. **Elastic scattering of low-energy electrons from toluene.** *Physical Review A*, **93**, (2016)
- Pastega D. F, Lange E, Ameixa J, Barbosa A. S, Blanco F, Bettega M. H. F, Limão-Vieira P and da Silva F. F **Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0-50 eV.** *Physical Review A*, **93**, (2016)
- Sakaamini A, Khakoo S. M, Hargreaves L, Pastega D, F and Bettega M. H. F. **Elastic scattering from ortho-, meta-, and paraxylenes, C_8H_{10} .** *Physical Review A*, **95**, (2017)

Outras publicações do autor no período de desenvolvimento desta tese:

- Barbosa A. S, Pastega D. F and Bettega M. H. F. **Shape resonances in the elastic scattering of slow electrons by pyridine.** *Physical Review A*, **88**, (2013)
- Pastega D. F, da Costa, R. F, Lima M. A. P and Bettega M. H. F. **Elastic scattering of low-energy electrons by BF_3 .** *Eur. Phys. J. D.*, **68**, (2014)
- Barbosa A. S, Pastega D. F. and Bettega M. H. F. **Low-energy positron scattering by pyrimidine.** *J. Chem. Phys.*, **143**, (2015)
- Moreira G. M, Barbosa A. S, Pastega D. F, Bettega M. H. F. **Low-energy electron scattering by carbon tetrachloride.** *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* , **49**, (2016)
- Nunes F. B, Varella M. T. do N, Pastega D. F, Freitas T. C, Lima M. A. P, Bettega M. H. F and Sanchez S. d'A. **Transient negative ion spectrum of the cytosine-guanine pair,** *Eur. Phys. J. D.*, **71**, (2017)

Lista de Figuras

1.1	Quebra de dupla fita (A), quebra de simples fita (B), perda da forma superenrolada (C) em função da energia do elétron incidente. Adaptado da referência [9].	18
1.2	Esquema de DEA direta. Representação da captura do elétron (flecha vermelha), decaimento em processo elástico (flecha verde) e dissociação da molécula formando os fragmentos A e B^- (flecha preta). Figura extraída da referência de [11]	20
1.3	Esquema de DEA indireta. Gráfico ilustrativo do estado da molécula neutra, anion σ^* , e anion π^* da coordenada reativa A-B. Figura extraída da referência de [11]	20
1.4	Esquema representativo de simples fita de DNA. A unidade central citosina-açúcar-fosfato é representada no formato de esferas enquanto as demais camadas no formato de bastão. A seta indica o local de quebra da fita de DNA. Figura retirada de [11]	21
2.1	Representação esquemática do processo de colisão	27
2.2	Representação esquemática da classificação das ressonâncias de uma e várias partículas. Para a ressonância de forma, o estado-pai é o estado fundamental da molécula neutra. Para as ressonâncias de muitas partículas o estado-pai é um dos estados excitados da molécula neutra. Ver texto para maiores discussões.	28
2.3	Representação esquemática de uma ressonância de forma.	29
2.4	Esquema do referencial da molécula e o vetor \mathbf{k}_i	38
2.5	Representação esquemática da colisão de um partícula com uma esfera rígida.	42
3.1	Ilustração da interação entre os sítios i da molécula a e os sítios j da molécula b . Neste caso a interação U_{ab} é composta por nove termos: $U_{ab} = U(r_{11}) + U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{21}) + U(r_{22}) + U(r_{23}) + U(r_{31}) + U(r_{32}) + U(r_{33})$	49
3.2	Gráfico do potencial LJ (primeiro termo da equação 3.15) para o sítio de oxigênio na molécula de furano.	49
3.3	Ilustração das réplicas de uma caixa de simulação quadrada de um sistema bidimensional.	50

3.4	Ilustração bidimensional do raio de corte r_c . Neste exemplo a molécula de água central interage somente com as moléculas de água dentro do círculo pontilhado de lado r_c	50
3.5	Ilustração bidimensional da translação máxima de uma molécula dentro da caixa de simulação.	51
3.6	Ilustração da região de aceitação e rejeição na técnica de amostragem de Metropolis. Figura retirada da referência [76]	52
3.7	Ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da $G(r)$. Figura retirada da referência [76].	53
3.8	Representação bidimensional do histograma de $G(r)$. (a) Normalização esférica aplicada à G_{cm-cm} (b) Normalização retangular aplicada à MDFF.	54
3.9	Função de autocorrelação da energia para uma simulação de furano em água.	55
4.1	Representação esquemática das moléculas de benzeno, tolueno e os isômeros de xileno	57
4.2	Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_s , do qual a molécula de tolueno pertence.	61
4.3	Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.	62
4.4	Painel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de tolueno juntamente com dados experimentais da referência [77]. Painel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de tolueno juntamente com dados experimentais da referência [77].	63
4.5	Seção de choque diferencial da molécula de tolueno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [77]	64
4.6	Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , do qual a molécula de o-xileno pertence.	65
4.7	Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.	65
4.8	Painel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de o-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78]. Painel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de o-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].	66
4.9	Seção de choque diferencial da molécula de o-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78].	67
4.10	Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_s , do qual a molécula de m-xileno pertence.	68
4.11	Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.	68
4.12	Painel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de m-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78]. Painel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de m-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].	69
4.13	Seção de choque diferencial da molécula de m-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78]	70
4.14	Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , do qual a molécula de p-xileno pertence.	71

4.15	Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.	71
4.16	Painel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de p-xileno juntamente com dados experimentais da referência [7]. Painel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de p-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].	72
4.17	Seção de choque diferencial da molécula de p-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78]. . .	72
4.18	Seção de choque integral elástica para as moléculas de benzeno (linha preta pontilhada), tolueno (linha magenta tracejada) e para-Xileno (linha laranja ponto-traço)	73
4.19	Simetrias ressonantes dos isômeros xileno	75
5.1	Esquema dos passos desenvolvidos para o estudo de espalhamento de elétrons com moléculas em meio aquoso.	78
5.2	Representação da geometria da molécula de furano (C_4H_4O).	79
5.3	Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação de argônio líquido no <i>ensemble</i> NPT. Figura retirada da referência [76].	81
5.4	Caixa cúbica de simulação com aresta de 24,62 Å, contendo 1 molécula de furano e 500 moléculas de água.	82
5.5	A esquerda gráfico da entalpia conformacional (H_c) em cada ciclo da simulação de MC. A direita distribuição de frequências da entalpia conformacional e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.	83
5.6	A esquerda gráfico da energia potencial da molécula de furano (U_1) em cada ciclo da simulação de MC. A direita distribuição de frequências da energia potencial e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.	83
5.7	A esquerda gráfico da densidade (d) em cada ciclo da simulação de MC. A direita distribuição de frequências da densidade e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.	84
5.8	À esquerda, gráfico da $G(r)$ (MDDF) entre a molécula de furano e as moléculas de água. As linhas tracejadas (verticais) denotam as camadas de solvatação, na 1ª camada temos 26 moléculas de água em torno do furano (à direita).	84
5.9	Função de autocorrelação da energia para a simulação da molécula de furano em água, e o fitting da mesma (linha vermelha).	85
5.10	Representação dos fatores geométricos utilizados na determinação das ligações de hidrogênio. Neste caso a molécula de furano tem caráter aceitador de prótons e a molécula de água é doadora de prótons na ligação de hidrogênios entre as moléculas.	87
5.11	A esquerda: 5000 configurações sobrepostas contendo a molécula de furano e a molécula de água mais próxima. A direita 2182 configurações contendo uma molécula de furano fazendo ligação de hidrogênio com uma molécula de água. Os átomos da molécula de furano são representada em formato de esferas, enquanto a molécula de água é representada em forma de linhas.	87

5.12	Gráfico do RMSD da configuração representante do cluster com as demais configurações. A linha vermelha indica o valor de 2,7, Todas as configurações abaixo da linha são as configurações pertencentes ao cluster. No painel superior: Configuração representante do cluster 1. No painel central: configuração representante do Cluster 4. No painel inferior: Configuração representante do cluster 7.	89
5.13	Os Sete primeiros clusters para $\delta = 2.7 \text{ \AA}$	91
5.14	Configurações representantes dos clusters 1, 3, 4 e 6 a serem utilizados nos cálculos de espalhamento	92
5.15	A esquerda: Comparação da seção de choque integral do representante do cluster 3 e de uma configuração com RMSD de $2,7 \text{ \AA}$. A direita: Representação da configuração de RMSD igual a $2,7 \text{ \AA}$ sobreposta as demais configurações pertencentes ao cluster 3.	93
5.16	Gráfico da seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de elétrons pelos sistemas: Molécula de furano (gás) (linha azul); complexo 1 (Linha violeta); complexo 3 (linha vermelha); complexo 4 (Linha roxa); complexo 6 (linha verde).	94
5.17	(a) Representação da molécula de furano. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) da molécula de furano. (c) Segundo orbital desocupado da molécula de furano.	95
5.18	(a) representação do complexo 1. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 2. (c) Segundo orbital desocupado do complexo 2.	96
5.19	(a) Representação do complexo 3. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 1. (c) Segundo orbital desocupado do complexo 1.	96
5.20	(a) representação do complexo 4. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 4. (c) Terceiro orbital desocupado do complexo 4.	96
5.21	(a) representação do complexo 6. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 6. (c) Terceiro orbital desocupado do complexo 6.	97
5.22	Gráfico da seção de choque integral (ICS) para o furano gás (linha sólida azul) e para a média ponderada (sistema não interagente) das ICS's dos complexos (linha pontilhada azul).	98
5.23	Representação esquemática da molécula de pirimidina	99
5.24	Função radial de pares e Função de distribuição de mínima distância para a molécula de pirimidina em água.	100
5.25	Representação das configurações contendo (a) uma molécula de água e (b) duas moléculas de água	102
5.26	Dois primeiros cluster das configurações contendo uma molécula de água	102
5.27	Representação gráfica da configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo uma molécula de água.	103
5.28	Representação gráfica da configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo duas moléculas de água.	103
5.29	Decomposição por simetria da seção de choque na aproximação SE da molécula de pirimidina dentro do grupo pontual C_{2v}	104
5.30	Seção de choque integral elástica para os complexos hidratados. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições das ressonâncias da pirimidina em fase gasosa na aproximação SE.	105

5.31	Orbitais desocupados responsáveis pela formação das ressonâncias. Painel superior: pirimidina gás. Painel central: pirimidina com uma água. Painel inferior: pirimidina com duas moléculas de água. Para cada orbital o valor em parêntesis indica a energia do mesmo em eV.	106
5.32	Representação gráfica da molécula de diclorometano	108
5.33	Distribuição radial de pares entre o centro de massa do soluto-solvente ($G(r)_{cm-cm}$), e entre os átomos de hidrogênio do soluto e oxigênio do solvente ($G(r)_{H-O}$).	109
5.34	sobreposição das configurações que contém moléculas de água fazendo ligação de hidrogênio com o soluto.	110
5.35	Os dois primeiros clusters contendo uma molécula de diclorometano e uma molécula de água	111
5.36	Configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo somente uma molécula de água.	111
5.37	Configurações sobrepostas separadas em clusters. A quantidade de configurações em cada cluster é mostrado na tabel 5.16	112
5.38	Configuração representante do cluster 2 para as configurações contendo duas moléculas de água.	113
5.39	Configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo duas moléculas de água.	113
5.40	Seção de choque integral na aproximação estático-troca para a molécula de diclorometano gás (linha sólida magenta), e para os dois complexos hidratados com uma (linha sólida violeta) e duas (linha sólida marrom) moléculas de água	114
5.41	Os dois primeiros clusters contendo uma molécula de diclorometano e uma molécula de água	115
5.42	Orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias de forma σ^* . Painel superior: Diclorometano com uma molécula de água. Painel Inferior: Diclorometano com duas moléculas de água	115
5.43	Gráfico de energia dos orbitais vazios para o diclorometano em fase gasosa e nos dois complexos hidratados.	116
5.44	Seção de choque elástica integral na aproximação SEP. As Seções de choque foram obtidas de forma usual. Os cálculos contém mesmo número de CSF.	117
5.45	Seção de choque elástica integral na aproximação SEP. As Seções de choque foram obtidas permitindo excitações virtuais simples do tipo buraco-partícula soluto-soluto. Os cálculos contém aproximadamente o mesmo número de CSF.	118
C.1	Montagem do aparato experimental HREELS do Laboratório de colisões atômicas e moleculares da Universidade nova de Lisboa. A esquerda: A - Bomba criogênica; B - Câmara de vácuo; C - Bomba Turbomolecular. A direita: 1 - Canhão de elétrons; 2 - Monocromador; 3 - Região de interação; 4 - Analisador; 5 - Gaiola de Faraday; 6 - Disco graduado.	134
C.2	Representação esquemática dos componentes e montagem experimental. Figura retirada da referência [110]	135
C.3	Representação esquemática do monocromador. Figura retirada da referência [110]	136
C.4	Representação esquemática da região de colisão.	137

C.5	Seção de choque diferencial elástica para a molécula de acetona. Os dados experimentais são comparados com cálculos teóricos e com dados da referência [112]	140
-----	--	-----

Sumário

1	Introdução	17
2	Descrição do Espalhamento	26
2.1	Descrição do espalhamento	26
2.1.1	Ressonâncias	27
2.2	O método multicanal de Schwinger	30
2.2.1	A equação de Lippmann-Schwinger	30
2.2.2	Obtendo a amplitude de espalhamento	32
2.3	Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização	36
2.4	Seção de choque	38
2.5	Os Pseudopotenciais	40
2.6	Born closure	41
3	Descrição das Simulações em Fase Líquida	44
3.1	Uma breve visita a termodinâmica estatística	44
3.2	O método de Monte Carlo	46
3.3	Algoritmo de Metropolis	47
3.4	Implementação no programa DICE	48
3.5	Propriedades Estruturais	52
3.6	Função de Autocorrelação	53
4	Colisão de elétrons por moléculas em fase gasosa	56
4.1	Procedimentos computacionais	58
4.2	Tolueno	60
4.3	Isômeros de Xileno	64
4.3.1	o-Xileno	64
4.3.2	m-Xileno	67
4.3.3	p-Xileno	69
4.4	Efeito de metilação e efeito isômero	70
5	Colisão de elétrons por sistemas em fase líquida	76
5.1	Protocolo	77
5.1.1	Descrição das moléculas de Furano e Água	77
5.1.2	Simulação da fase líquida	80

5.1.3	Configurações estatisticamente descorrelacionadas	85
5.1.4	Ligações de Hidrogênio	86
5.1.5	Análise de cluster	88
5.1.6	Cálculos de espalhamento	92
5.2	Pirimidina em meio aquoso	98
5.2.1	Simulação da fase líquida	99
5.2.2	Seleção de configurações	101
5.2.3	Cálculos de espalhamento	102
5.3	Diclorometano em meio aquoso	107
5.3.1	Simulação da fase líquida	108
5.3.2	Seleção de configurações	110
5.3.3	Cálculos de espalhamento	112
6	Considerações finais	120
A	Descrição do Alvo	125
A.1	Unidades Atômicas	125
A.2	O Método de Hartree-Fock	126
A.2.1	O procedimento auto-consistente	129
A.2.2	Funções de base	129
B	Método Variacional para a amplitude de espalhamento	131
C	Obtenção experimental da seção de choque diferencial	133
C.1	Arranjo experimental	133
C.1.1	Canhão de elétrons	134
C.1.2	Monocromador	134
C.1.3	Região de colisão	136
C.1.4	Analisador	136
C.1.5	Sistema de Vácuo	137
C.2	Medida de seção de choque diferencial para a molécula de Acetona	138
	Referências bibliográficas	141

Introdução

Por muito tempo, e ainda hoje em dia, um dos grandes focos do estudo de processos de colisão de elétrons de baixa energia por átomos e moléculas, foi a aplicação industrial dos plasmas de processamento [1, 2]. Na modelagem de tais plasmas, também denominados de plasmas frios, se faz necessário uma série de dados de entrada, sendo um deles a seção de choque de espalhamento de elétrons pelos átomos ou moléculas que constituem o meio. Nos plasmas de processamento o gás parcialmente ionizado, fora do equilíbrio termodinâmico, onde os elétrons estão quentes e as espécies pesadas, como as moléculas e íons, estão frios, age sobre a superfície de um material a fim de modificar suas características. Este processo ocorre pois os elétrons ionizados do plasma colidem com as moléculas neutras do gás, gerando espécies secundárias que por sua vez interagem com a superfície do material. Tal interação pode acarretar em corrosão, deposição de filmes (CVD¹), descontaminação da superfície e dopagem. Esta técnica, chamada de *etching*, é utilizada na fabricação de dispositivos semi-condutores, produção de filme finos e fabricação de circuitos integrados [3].

Em particular, os plasmas de processamento podem ser utilizados no tratamento inicial de biomassas, para a produção de etanol e biogás [4]. Afim de gerar um melhor aproveitamento energético no uso de biomassa, propõe-se o uso de plasmas de processamento no pré-tratamento da biomassa atacando as camadas externas de hemicelulose e lignina (constituintes da biomassa), expondo as fibras de celulose internas [5] que por sua vez sofrem a ação da hidrólise. Os elétrons de baixa energia podem ter papel importante na quebra molecular e potencializar a eficiência energética da biomassa. Mesmo sendo ainda possíveis aplicações, isto vem motivando o estudo da colisão de elétrons com subunidades do material lignocelulótico [6, 7]. Recentemente, o estudo de colisões de elétrons por hidrocarbonetos, ganhou a atenção da comunidade científica em uma possível aplicação na propulsão de veículos espaciais, como uma alternativa mais barata que o

¹do inglês *Chemical vapor deposition*

xênon (combustível utilizado atualmente).

A interação entre elétrons livres com moléculas pode, ainda produzir a formação de íons negativos, dar início a reações químicas, a formação de radicais, entre outros processos que são de interesse em áreas como a ambiental, no estudo de gases poluentes [2]. Moléculas orgânicas voláteis como os isômeros de C_8H_{10} são emitidos por fábricas de tinta, produção de semicondutores e produção de combustíveis líquidos, e são potencialmente poluentes. Uma das formas mais recomendadas de remoção de tais moléculas é a combustão catalítica[8], onde a interação de elétrons com o alvo molecular é a principal rota de degradação molecular.

Apesar dos temas mencionados anteriormente ainda serem abordados nos dias de hoje, desde a virada do século (anos 2000), o interesse nos processos de colisão de elétrons de baixa energia com moléculas de relevância biológica teve um amplo crescimento. Esta mudança foi impulsionada pela descoberta de B. Boudaiffa *et. al* [9], em que elétrons de baixa energia (1-20 eV) são capazes de provocar o rompimento de dupla e simples fita de DNA² (ácido desoxirribonucleico), como indicado na figura 1.1.

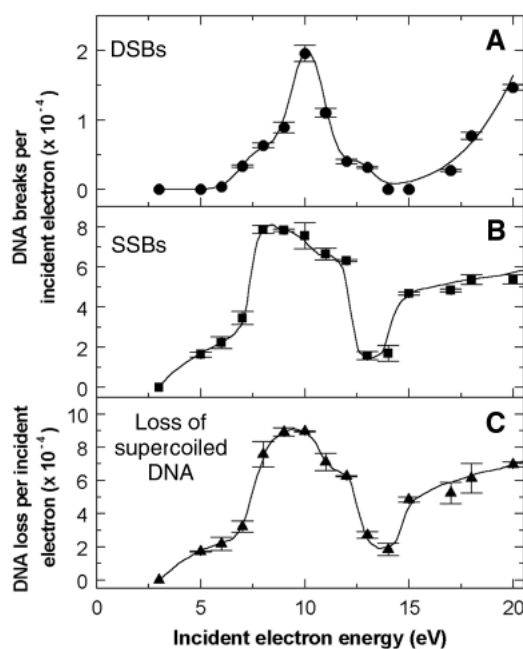


Figura 1.1: Quebra de dupla fita (A), quebra de simples fita (B), perda da forma superenrolada (C) em função da energia do elétron incidente. Adaptado da referência [9].

Quando a radiação ionizante incide sobre o material biológico ocorrem uma série de processos inelásticos, gerando ionização e dissociações ao longo do caminho. Boa parte do dano no DNA vem da ionização direta do mesmo, e da formação de radicais hidroxilas (OH^-) gerados na dissociação da água, chamados produtos secundários. Dentre estas espécies secundárias, uma das mais abundantes são elétrons de baixa energia ($\approx 5 \times 10^4$

²do inglês *deoxyribonuclei acid*

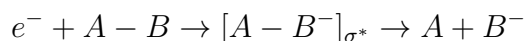
elétrons por MeV de energia depositada) [10]. Estes elétrons de baixa energia são gerados por processo de termalização. Parte destes elétrons são solvatados por moléculas de água, e parte colidem com o DNA provocando danos ao mesmo. A contagem de quebra de simples e dupla fita de DNA por tais elétrons foi observada [9] ser de 8.2×10^{-4} e 2×10^{-4} quebras de fita, simples e dupla, por elétron respectivamente. Estes valores são 10-100 vezes a quantidade de quebra de fita por fótons de ainda maiores energias (10-25 eV). B. Boudaiffa e coautores atribuíram ainda a quebra de simples e dupla fita de DNA, à captura eletrônica dissociativa (DEA³) incidente em algum local da molécula de DNA, seguida da ruptura de uma ligação bem localizada.

Coube então a comunidade científica investigar os processos pelo qual elétrons de baixa energia (EBE) causam danos ao DNA. Nos últimos dezessete anos, muitos grupos de pesquisa voltaram seus esforços para compreender tal processo, por quais meios os EBE interagem com moléculas de relevância biológica (Bases nitrogenadas, açúcares, grupo fosfato, moléculas relacionadas as bases, como anéis, e moléculas orgânicas que possam levar ao entendimento do dano causado pelo EBE ao material genético), assim como os efeitos do meio no processo.

Como dito anteriormente, entende-se que o elétron é aprisionado em algum lugar da molécula de DNA. O processo de DEA é mediado pela formação de uma ressonância⁴. A ressonância é a formação de um íon negativo temporário onde o elétron vindo do contínuo é aprisionado temporariamente em um dos orbitais vazios da molécula. Uma vez que temos a ressonância, a mesma pode alterar a dinâmica vibracional dos núcleos levando a dissociação da molécula.

I. Anusiewicz *et. al* [11] propõem um modelo teórico para o DEA. Neste modelo, a dissociação de uma molécula pode se dar de forma direta ou indireta. Em linhas gerais o elétron vindo do contínuo, colide com uma molécula $A - B$, onde os fragmentos A e B são quimicamente ligados. O elétron é aprisionado em um orbital vazio da molécula, sendo que os núcleos são lançados à uma nova curva de potencial de $N + 1$ elétrons, como mostrado nas figuras 1.2 e 1.3.

Na dissociação direta, o elétron incidente é aprisionado diretamente em um orbital antiligante (orbital σ^* ⁵), subsequentemente o íon $(A - B)^-$ pode decair em um processo eletronicamente elástico ou promover a quebra da ligação entre os fragmentos gerando $A + B^-$ conforme a figura 1.2.



Na dissociação indireta, o elétron é aprisionado em um orbital π^* , representado

³do inglês *Dissociative Electron Attachment*

⁴Vale chamar a atenção do leitor que o processo de DEA é mediado pela formação de uma ressonância, contudo nem toda ressonância acarreta uma DEA

⁵Orbital molecular anti-ligante do tipo sigma.

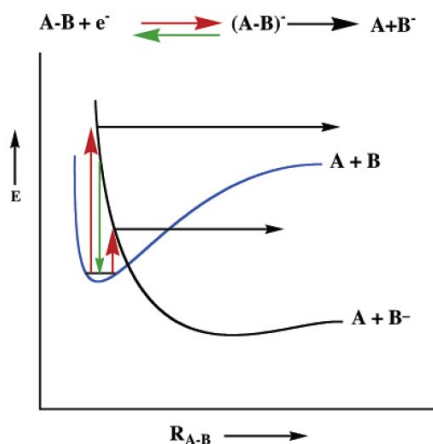


Figura 1.2: Esquema de DEA direta. Representação da captura do elétron (flecha vermelha), decaimento em processo elástico (flecha verde) e dissociação da molécula formando os fragmentos A e B^- (flecha preta). Figura extraída da referência de [11]

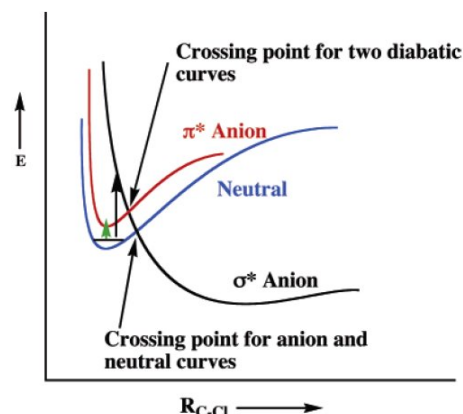
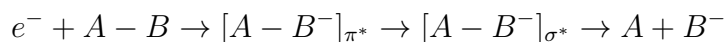


Figura 1.3: Esquema de DEA indireta. Gráfico ilustrativo do estado da molécula neutra, anion σ^* , e anion π^* da coordenada reativa $A-B$. Figura extraída da referência de [11]

pela curva vermelha da figura 1.3. Uma vez que o íon é formado, os núcleos passam a se mover sobre uma nova curva de potencial (curva vermelha da figura 1.3). Para que ocorra a dissociação a curva de potencial do ânion π^* deve cruzar com um potencial σ^* . Com o acoplamento das curvas de potencial π^* e σ^* os núcleos do íon podem passar a mover-se na curva de potencial σ^* (representada pela curva preta na figura 1.3) que leva a uma dissociação dos fragmentos A e B . Vale notar que somente as curvas π^* e σ^* efetivamente se cruzam, pois são curvas de $N + 1$ elétrons (N elétrons da molécula mais um do contínuo). A curva da molécula neutra é uma curva de N elétrons não podendo cruzar com as curvas do ânion [11].



Segundo o modelo proposto por Simons [10] o elétron é aprisionado localmente em uma das bases nitrogenadas do DNA e formam ressonâncias, subsequentemente a dissociação pode ocorrer na ligação N-H das bases, na ligação N-C que liga a base ao açúcar do esqueleto do DNA e na ligação C-O entre o açúcar e o grupo fosfato, como indicado na figura 1.4. As ressonâncias que mediam o processo de DEA no DNA possuem suas origens em partes específicas do DNA e não em toda a estrutura em forma de dupla hélice.

O fato do aprisionamento ser local, levou a uma série de estudos de colisão de elétrons por subunidades do DNA, como bases nitrogenadas [12], grupos fosfatos [13], desoxirribose [14], e subunidades das bases nitrogenadas em fase gasosa. Uma série de estudos ainda foram feitos com biomoléculas e sistemas simples que apresentam caracte-

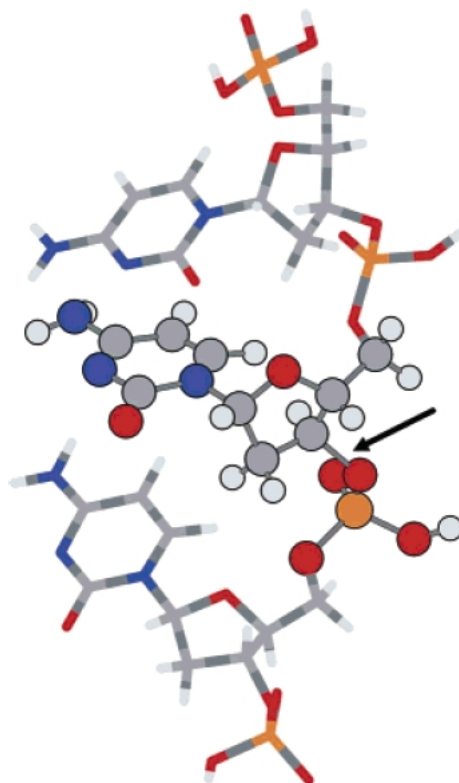


Figura 1.4: Esquema representativo de simples fita de DNA. A unidade central citosina-açúcar-fosfato é representada no formato de esferas enquanto as demais camadas no formato de bastão. A seta indica o local de quebra da fita de DNA. Figura retirada de [11]

rísticas semelhantes com o DNA, ou com suas subunidades, como dímeros e complexos que possuam ligações de hidrogênio [15] e complexos formados pelas bases nitrogenadas[16].

O dano do material genético em células saudáveis, é uma consequência não desejada aos seres vivos, isso não é verdade se ocorrer somente ao DNA de células carcinogênicas, e isto de fato pode ser controlado, com o uso das chamadas drogas radiosensibilizadoras. Estes compostos aumentam o dano ao DNA causado pela radiação ionizante, e dentre estes compostos destacam-se as moléculas halogenadas como as halopirimidinas[17], halouracilas[18] e derivados da cisplatina[19]. Em geral estes compostos possuem elevadas seções de choque e a tendência de sofrerem DEA.

Ainda dentro da área biológica, um assunto de interesse são as mudanças epigenéticas. As mudanças epigenéticas são alterações hereditárias do DNA que não estão associadas a mudanças no sequenciamento do mesmo. Um tipo de mudança epigenética é a metilação do DNA. Em especial a mudança epigenética mais significativa é a metilação da citosina [20] A metilação do DNA se mostrou crucial na regulação da expressão gênica durante o desenvolvimento de mamíferos[21] e plantas [22]. Neste sentido o estudo de colisões de elétrons por bases de DNA metiladas também ganhou foco recentemente[23].

Nos últimos cinco anos buscou-se compreender a influência de moléculas de água na formação de ressonâncias e do DEA do DNA, uma vez que o material genético não

esta em fase gasosa e sim rodeado de moléculas e íons, e em maior abundância moléculas de água. Como sugerido por Orlando *et. al* [24] é importante verificar se a posição das ressonâncias das bases de DNA estão associadas as posições das moléculas de água em torno das bases, e/ou no esqueleto do DNA (açúcar+grupo fosfato). Nesta direção Martin *et. al* [25] realizaram experimentos de espalhamento de elétrons por filmes finos de DNA, e verificaram divergências entre os resultados obtidos em fase gasosa e em fase condensada. As atenções da comunidade científica se voltaram então a compreender a passagem da descrição de tais processos da fase gasosa para a fase condensada [26–29].

Carron *et. al* [30], mostraram diferenças substanciais nas seções de choque de decâmeros de DNA com e sem a presença de moléculas de água para algumas direções do elétron incidente, contudo os resultados diferem dos obtidos em [24].

Simulações de dinâmica molecular clássica [28], foram realizadas com as bases do DNA rodeadas por 64 moléculas de água distribuídas aleatoriamente em torno das mesmas. Estas simulações indicam que o elétron em excesso nos sistemas microsolvatados, apesar de inicialmente delocalizado, localiza-se em torno das bases com um tempo de vida de 15 fs, o que não permite que as moléculas de água tenham tempo de se reorganizarem de modo a a criar uma cavidade para solvatar o elétron em excesso. Verificou-se ainda que a afinidade eletrônica adiabática⁶ (AEA⁷) aumenta quando a água se liga ao átomo de Oxigênio (aceitador de prótons). Quando as moléculas de água se ligam ao sítios C-H e N-H (doadores de prótons) das bases a AEA tem o efeito contrário.

Em um trabalho recente de nosso grupo de pesquisa T. C. Freitas *et. al* [31] realizaram cálculos de seção de choque elástica para o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de ácido fórmico com água. Neste trabalho constatou-se que a ressonância π^* do ácido de fórmico, estabiliza-se quando a molécula de água tem o papel de doadora de prótons, e o contrário ocorre quando a água tem o papel de receptora de prótons. Além de corroborar com os resultados obtidos por [28], essa assinatura da microssolvatação também foi observada em outros trabalhos [32, 33].

Apesar de já bem estabelecida a compreensão da interação dos elétrons de baixa energia com o DNA isolado, compreender como as interações de EBE-DNA são modificadas em condições celulares tornou-se crucial para o entendimento da ação da radiação ionizante em sistemas biológico. Pesquisas nesta direção foram iniciadas recentemente por poucos grupos de pesquisa, na busca de estender os resultados teóricos e experimentais na direção de sistemas mais complexos [34].

Biomoléculas microssolvatadas, são importantes protótipos para o estudos de sistemas reais, tanto para cálculos teóricos quanto para experimentos. Experimentalmente gerar um feixe molecular micro hidratado não é uma tarefa trivial, ainda mais quando se

⁶Diferença de energia entra o estado fundamental da molécula neutra e do ânion. Esta grandeza, pode ser entendida como a energia de ligação do elétron excedente à molécula.

⁷do inglês *adiabatic electron affinity*.

tem a intenção de controlar a quantidade de moléculas de água ao redor do soluto[35]. Por este motivo existem poucos dados de DEA por sistemas microssolvatados e até o presente momento desconhecemos dados de seção de choque para tais sistemas. O primeiro trabalho experimental do efeito de solvatação no aprisionamento de elétrons de baixa energia por clusters hidratados de biomoléculas foi realizando por M. Neustetter *et. al*[36]. Neste trabalho mostrou-se que para clusters de pirimidina ($C_4N_2H_4$) microssolvatados um canal de dissociação em 5.2 eV é suprimido quando comparado aos resultados do cluster não hidratado. Este resultado é atribuído pelos autores a supressão de uma ressonância de caroço excitado da molécula de pirimidina.

Estudos teóricos de DEA por moléculas de uracila hidratadas[37], mostraram um aumento significativo da seção de choque de dissociação quando comparado com a molécula de uracila em fase gasosa. Os autores sugerem que a presença de algumas moléculas de água contribuem para a dissociação da uracila. Na contra mão dos cálculos teóricos, experimentos de dissociação pelo elétron aprisionado, revelaram que quando hidratada, um canal de desidrogenação da uracila (U) é suprimido [38]. Neste experimento a energia do elétron incidente varia de 0 a 3,5 eV, e a hidratação da molécula de uracila é bem controlado sendo identificado, após a colisão íons $(U.H_2O)_n^-$ com $n=1, 2$ e 3 , nenhum íon $(U-H)^-$ é observado ao hidratar o alvo. Os autores atribuíram a supressão do canal de dissociação a uma rápida transferência de energia do ânion para o solvente, o que leva à redistribuição de energia interna e a estabilização do íon.

Com todo este cenário em mente, realizamos estudos de colisões de elétrons de baixa energia por sistemas em fase gasosa e líquida. Para os alvos moleculares em fase gasosa temos o objetivo de estudar os efeitos de isomeria e de metilação em anéis aromáticos, em especial estamos interessados em avaliar as alterações dos espectros de ressonância perante a adição de grupos metil na molécula de benzeno. Para cumprir com este objetivo estudamos as moléculas de tolueno (C_7H_8) e os três isômeros de Xileno (C_8H_{10}). Os dados obtidos para estes sistemas são sistematicamente comparados com dados experimentais. Para estes sistemas, os cálculos foram realizados na aproximação de núcleos fixos, com as moléculas em suas respectivas geometrias de equilíbrio. Utilizamos para tanto o método de multicanal de Schwinger (SMC) implementado com pseudopotenciais, nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização.

Para estudar sistemas em fase gasosa, a primeira dificuldade a ser contornada é selecionar configurações microssolvatadas que representem de alguma forma o soluto em meio aquoso, que aqui chamamos de fase líquida. Para os alvos moleculares optamos por sistemas já estudados pelo método SMC em fase gasosa, onde procuramos comparar o espectro de ressonância dos sistemas em fase gasosa e em fase líquida. Damos preferência para solutos que possuam uma ou mais ressonâncias de forma do tipo π^* e/ou σ^* . Apesar de existirem alguns estudos preliminares com moléculas que possuem ressonância de forma π^* , não há na literatura estudos de sistemas que contenham ressonâncias de forma σ^* na

presença de moléculas de água.

Com base nos trabalhos já realizados em nosso grupo em colisões de elétrons de baixa energia por sistemas microssolvatados, elaboramos um protocolo para seleção de estruturas fornecidas por simulações clássicas à serem utilizadas em cálculos de espalhamento. Neste sentido podemos dividir o estudo destes sistemas em três partes: Simulação do líquido, seleção de configurações e cálculos de espalhamento.

A primeira fase consiste na simulação da molécula de interesse em meio aquoso nas CNTP⁸. Nossa intenção neste ponto, é obter estruturas estatisticamente relevantes da molécula de interesse solvatada por moléculas de água, para na sequência utilizar estas configurações em cálculos de espalhamento. Para gerar tais configurações utilizamos o programa DICE [39]. O programa DICE realiza simulações de líquidos puros e líquidos compostos por diferentes tipos de moléculas, utilizando para tanto o método de Monte Carlo (MC) com algoritmo de Metropolis. Neste programa, todas as moléculas possuem geometria rígida. O número total de moléculas (N) e a temperatura (T) são fixas durante a simulação, contudo tanto o volume (V) quanto a Pressão (P), podem flutuar durante a simulação.

Tipicamente a simulação de um líquido pode gerar aproximadamente 10^3 configurações estatisticamente descorrelacionadas. Realizar cálculos de espalhamento de forma *ab initio*⁹ para um número tão grande de configurações é um trabalho computacionalmente inviável. Para contornar este problema propomos um método de seleção de configurações, reduzindo o número de configurações a serem utilizadas nos cálculos sem perder informações relevantes, como por exemplo o caráter doador/aceitador de prótons da água nas ligações de hidrogênio com o soluto.

A terceira fase diz respeito aos cálculos de espalhamento dos sistemas gerados na etapa de seleção, assim como a análise das ressonâncias de forma das moléculas. Como o processo de colisão elétron-molécula é um processo de muitos corpos, não é possível obter uma solução analítica do problema, levando a uma série de aproximações para que o problema seja tratável computacionalmente. Existe hoje uma variedade de métodos teóricos capazes de descrever o processo de colisão elétron-molécula, que se diferenciam nas técnicas matemáticas, e aproximações efetuadas. Para o regime de colisão em baixas energias (até 50 eV) destacam-se os métodos *ab initio*, como o método multicanal de Schwinger (SMC) [40–42], o método de Kohn complexo [43], o método da matriz R [44] além de métodos que fazem uso de potenciais modelo [45].

Na descrição do processo de espalhamento vamos utilizar o método multicanal de Schwinger (SMC), implementado com o uso dos pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter [49]. Este método é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [54] para a amplitude de espalhamento, que permite levar em conta efeitos do potencial estático,

⁸Condições Normais de Temperatura e Pressão

⁹palavra do Latin que significa 'desde o começo'

de troca e efeitos de polarização de forma *ab initio*. O método também faz uso da função de Green [44], a qual incorpora as condições de contorno, sendo assim a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno. No método SMC, as funções de base aparecem sempre multiplicadas por um potencial ou termo de curto alcance, que nos permite utilizar um conjunto de funções de base de quadrado integrável. Este método também permite o acoplamento multicanal, permitindo o tratamento de vários canais decorrentes do processo de colisão elétron-molécula.

Apresentamos neste trabalho, o espectro de ressonâncias das moléculas de furano, pirimidina e diclorometano em meio aquoso. A molécula de furano já foi amplamente estudada utilizando o método SMC [46–50] em fase gasosa, e desta forma utilizamos esta molécula como *toy model* de nosso protocolo. Motivados pelos resultados experimentais, onde se propõe a supressão de uma ressonância de caroço excitado, estudamos a molécula de pirimidina em fase líquida afim de verificar os efeitos de microsolvatação nas ressonâncias de forma deste sistema. Palihawadana P. [51] e coautores reportaram a presença de três ressonâncias de forma π^* na seção de choque elástica para a molécula de pirimidina em fase gasosa. As ressonâncias encontram-se em 0,4, 0,6 e 4,6 eV na aproximação estático-troca mais polarização. Com a molécula diclorometano, buscamos especificamente observar o efeito de microsolvatação nas ressonâncias de forma σ^* , em especial propomos uma forma de polarização para os sistemas microsolvatados.

A presente tese está organizada da seguinte maneira: No capítulo 2 apresentamos a descrição teórica dos cálculos de espalhamento. No capítulo 3 apresentamos os conceitos básicos utilizados nas simulações de fase líquida implementados no programa DICE. Os resultados teóricos para os sistemas em fase gasosa são apresentados no capítulo 4, enquanto o capítulo 5 contém a descrição do protocolo de escolha de configurações e os resultados dos cálculos teóricos para os sistemas em fase líquida. O capítulo 6 contém as principais conclusões desta tese e algumas considerações finais. O Apêndice C, apresenta a obtenção de seções de choque diferenciadas obtidas no período de doutoramento sanduíche na Universidade Nova de Lisboa (UNL), Portugal.

Descrição do Espalhamento

Este capítulo é dedicado a apresentar a descrição física do processo de espalhamento de elétrons por uma molécula, assim como o desenvolvimento matemático para obtenção das expressões finais implementadas computacionalmente. Primeiramente são apresentadas as considerações gerais do processo de espalhamento elétron-molécula, juntamente com o fenômeno da formação de ressonância. Na sequência apresenta-se as principais ideias do método Multicanal de Schwinger, seguido pelas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização empregadas nos cálculos. Na seção 2.5 temos a inclusão dos pseudopotenciais, utilizados a fim de diminuir o custo computacional dos cálculos, e por fim descreve-se brevemente o procedimento de Born closure para levar em conta o potencial de longo alcance do dipolo permanente.

2.1 Descrição do espalhamento

O problema em questão trata-se de um feixe colimado de elétrons de baixa energia (até 20 eV) não interagentes, incidindo em uma molécula. O fato do feixe ser de baixa energia nos permite desconsiderar efeitos relativísticos[52]. O alvo consiste de uma amostra contendo um grande número de centros espalhadores (moléculas). Na colisão elétron-molécula uma série de processos podem ocorrer. Podemos dividir estes processos em três tipos, o espalhamento elástico, espalhamento inelástico e as reações. No espalhamento elástico o elétron encontra a molécula em um estado inicial e durante a colisão, não transfere energia para os graus de liberdade da mesma, deixando-a no mesmo estado inicial após a colisão. No processo inelástico o elétron, durante a colisão, transfere à molécula parte de sua energia, e neste caso, podemos ter a excitação eletrônica, excitação vibracional ou excitação rotacional da molécula. As reações são processos em que temos uma alteração na estrutura da molécula, como a ionização ou ainda a dissociação da molécula.



Figura 2.1: Representação esquemática do processo de colisão, onde uma partícula (elétron) com momento inicial \mathbf{k}_i é espalhada pelo alvo deixando-o com momento \mathbf{k}_f . O ângulo entre \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f é θ . O detector está fora do alcance do potencial da molécula.

Cada um dos possíveis desdobramentos da colisão elétron-molécula é chamado de canal. No espalhamento elástico, por exemplo, temos um problema de um único canal. Durante a colisão a energia total do sistema elétron-molécula deve ser conservada. Os canais energeticamente acessíveis são chamados de canais abertos, enquanto os canais que não possuem energia para ocorrer (dada a energia total do sistema) são chamados de canais fechados.

2.1.1 Ressonâncias

Processos de grande interesse como o DEA, são iniciados através da formação de uma ressonância [11]. Uma ressonância é a formação de um íon negativo temporário devido a colisão do elétron incidente com a molécula alvo. Dependendo do tempo de vida deste íon e da estrutura interna do alvo, podemos ter o elétron aprisionado transferindo energia aos graus de liberdade do alvo, ocasionando eventualmente reações e processos inelásticos. Os estados ressonantes são caracterizados por sua posição em energia ϵ , chamado de energia da ressonância e por sua largura Γ . A largura da ressonância está diretamente ligada com o tempo de vida do estado τ através da relação $\Gamma\tau = \hbar$

É comum classificar as ressonâncias quanto ao número de partículas que participam do processo de formação da mesma. Esta primeira classificação divide as ressonâncias em ressonâncias de uma ou de muitas partículas. As de uma partícula são aquelas em que o elétron incidente ao encontrar o alvo molecular, passa a ocupar um dos orbitais desocupados do mesmo, como por exemplo o LUMO ¹. Denomina-se este tipo de ressonância como sendo de forma. As ressonâncias de muitas partículas estão associadas a um dos estados excitados da molécula alvo, chamado de estado-pai. Ressonâncias de muitas partículas consistem em um "buraco" em um dos orbitais normalmente ocupados e duas partículas ocupando orbitais normalmente desocupados. Podemos ainda classificar as ressonâncias comparando a energia do ânion formado com a do estado-pai. Para as ressonâncias de muitas partículas, se o estado do ânion for acima do estado-pai denominamos tal estado como sendo uma ressonância de carço excitado. Se por outro lado o estado do

¹do inglês *Lowest unoccupied molecular orbital*

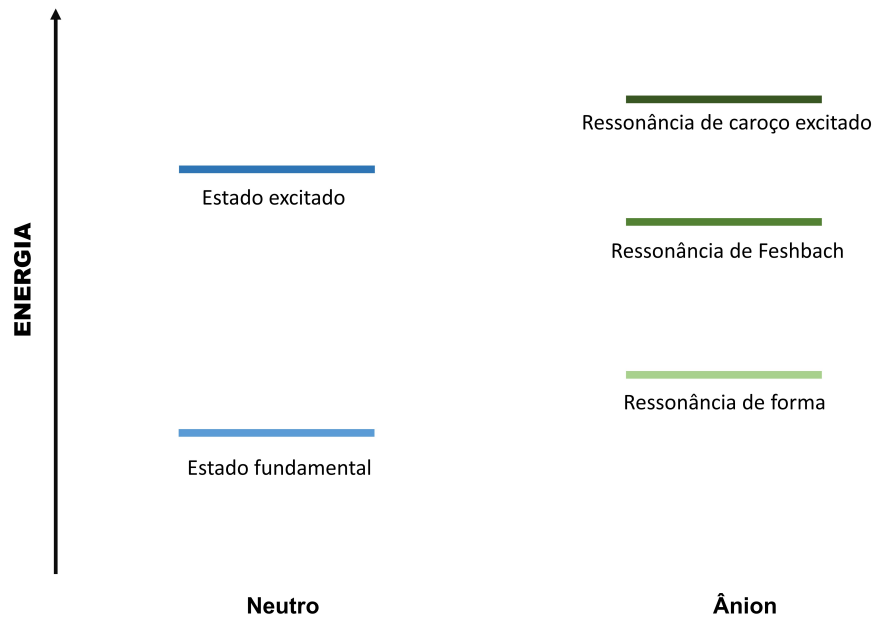


Figura 2.2: Representação esquemática da classificação das ressonâncias de uma e várias partículas. Para a ressonância de forma, o estado-pai é o estado fundamental da molécula neutra. Para as ressonâncias de muitas partículas o estado-pai é um dos estados excitados da molécula neutra. Ver texto para maiores discussões.

ânion estiver abaixo do estado-pai chamamos esta ressonância de Feshbach eletrônica [53]. Talvez o aspecto mais importante seja que para o sistema sair do estado ressonante, no caso da ressonância de Feshbach, duas partículas precisam se "movimentar", isso torna a saída menos provável e aumenta o tempo de vida da ressonância (quando comparado com o tempo de vida de uma ressonância de uma partícula). Uma representação desta classificação é apresentada na figura 2.2.

Nesta tese, somente trataremos das ressonâncias de forma uma vez que o alvo é sempre tratado em seu estado fundamental. A ressonância de forma recebe este nome devido ao formato do potencial efetivo (potencial de interação + barreira de momento angular). De maneira pictórica, podemos entender a ressonância de forma através do espalhamento por um potencial [52]. A figura 2.3 nos mostra como se dá o processo ressonante. O alvo apresenta um potencial atrativo (poço quadrado), ao levar em conta a barreira de momento angular, temos o potencial efetivo que age sobre a partícula.

Como mostrado na figura 2.3, o poço do potencial efetivo só pode ser acessado por uma partícula de energia E_2 via tunelamento. Uma vez que a partícula encontra-se na região do poço de potencial, temos a formação da ressonância de forma.

A assinatura da formação de uma ressonância é o aumento na seção de choque na faixa de energia do elétron incidente que forma o íon negativo temporário. Este fato leva a formação de uma estrutura pronunciada na curva de seção de choque integral elástica. A estrutura é centrada em um dado valor de energia, que corresponde à energia da res-

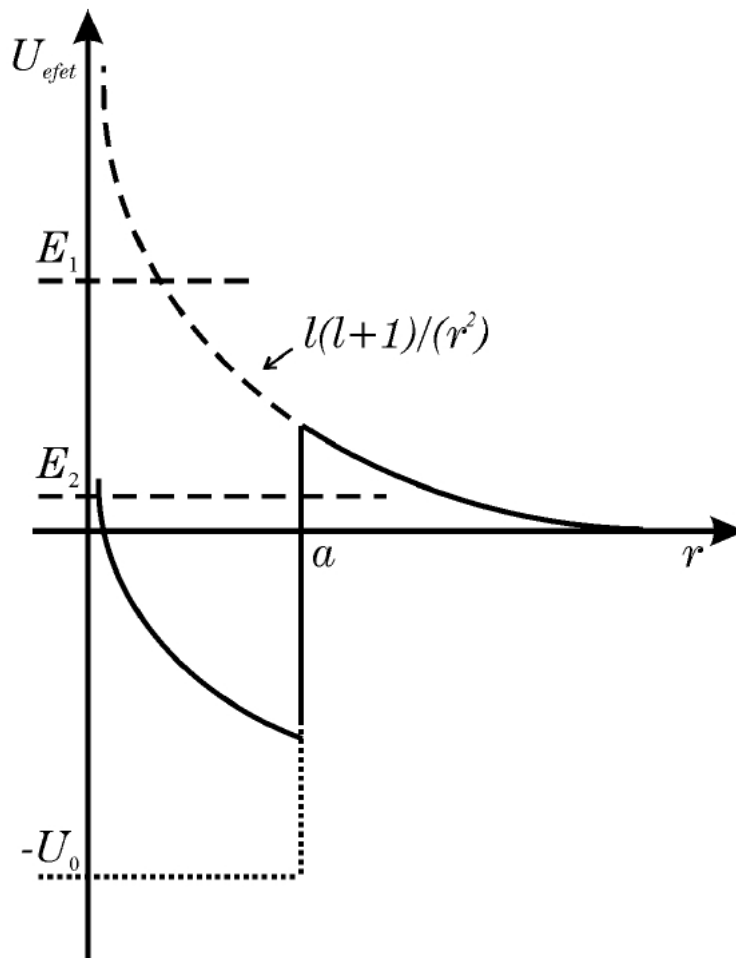


Figura 2.3: Representação esquemática de uma ressonância de forma. O poço quadrado somado a barreira de momento angular dão origem ao potencial efetivo sentido pelo elétron incidente, sendo que o poço só pode ser acessado via tunelamento da barreira de potencial.

sonância ϵ , enquanto a largura Γ da mesma está associada, pelo princípio de incerteza de Heisenberg ², com o tempo de vida do íon temporário, conforme mencionado anteriormente. Em geral, quanto menor a energia da ressonância, maior será o tempo de vida da ressonância, o que deve acarretar em uma estrutura mais fina e mais intensa na seção de choque integral elástica.

O caráter de uma ressonância de forma é definido pelo orbital molecular desocupado que o elétron do contínuo passa a ocupar. Em geral os orbitais virtuais de baixa energia tem caráter π^* ou σ^* . As ressonâncias π^* são mais delocalizadas, e a nuvem eletrônica se concentra nas ligações insaturadas, em geral formam picos bem pronunciados na seção de choque. Já nas ressonâncias σ^* o elétron passa a ocupar um orbital anti-ligante ao longo de um ou mais ligações polares, quando comparada as ressonâncias π^* , elas formam estruturas mais largas e menos pronunciáveis na seção de choque.

² $\Delta\tau\Delta E \geq \hbar/2$

2.2 O método multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger (SMC) [40, 41] é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [52] implementada para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas. Buscamos uma forma de calcular a amplitude de espalhamento, para o estudo de colisão de elétrons de baixa energia por moléculas. É a amplitude de espalhamento que carrega toda a informação do problema de espalhamento e está relacionada com a seção de choque de espalhamento como será mostrado nesta seção. No método SMC, interações estática (coulombiana), troca e polarização são levados em conta de maneira *ab-initio*.

2.2.1 A equação de Lippmann-Schwinger

Vamos iniciar a discussão do método SMC pelo operador Hamiltoniano do problema de um alvo de N elétrons e M núcleos e um elétron vindo do contínuo [52]: (Em todo o desenvolvimento matemático deste capítulo foi empregado o sistema de unidades atômicas como descrito no Apêndice A.1)

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_o + V \quad (2.1)$$

onde H_N é o hamiltoniano eletrônico do alvo, $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_c^2$ é o operador energia cinética do elétron do contínuo (incidente) e V é o potencial de interação elétron-molécula, e é da forma:

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_A|} \quad (2.2)$$

Sendo que o primeiro termo refere-se a repulsão do i -ésimo elétron com o elétron do contínuo e o segundo termo refere-se a atração do A -ésimo núcleo com o elétron do contínuo.

Buscamos obter a função de onda de espalhamento $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$. E esta por sua vez deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = 0 \quad (2.3)$$

onde $\hat{H} = E - H_{N+1}$, e E é a energia total da colisão (energia do alvo + energia do elétron incidente). Neste caso vale lembrar que a energia E é conhecida, pois em princípio conhecemos a energia do elétron incidente.

Além de satisfazer a equação 3.3 a função de onda deve satisfazer a condição de contorno do problema, que neste caso quanto $\mathbf{r}_{N+1} \rightarrow \infty$, $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$ deve assumir a forma [52]:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) + \sum_f^{abertos} f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_{N+1}}}{r_{N+1}} \quad (2.4)$$

Na equação acima, os índices i e f denotam o estado inicial e final do sistema, e estes estados são relacionados da seguinte forma:

$$E = \frac{k_i^2}{2} + \epsilon_i = \frac{k_f^2}{2} + \epsilon_f \quad (2.5)$$

Sendo ϵ a energia da molécula, $\frac{k^2}{2}$ a energia do elétron do contínuo e E a energia da colisão.

A função de onda de espalhamento na região assintótica, é dividida em dois termos, sendo que o primeiro é a solução do problema sem interação.

$$H_o S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = (k_i^2/2 + \epsilon_i) S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) \quad (2.6)$$

A solução³ $S_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$ é o produto direto do estado da molécula e a solução da partícula livre para o elétron incidente.

$$S_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) = \Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{N+1}} \quad (2.7)$$

O segundo termo da equação 2.4, carrega a informação da interação entre o elétron e o alvo. O somatório feito é sobre os canais abertos⁴. Este termo é o estado final do alvo multiplicado por uma onda esférica divergindo do alvo, modulada pela amplitude de espalhamento $f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ e a função do alvo. Como dito anteriormente, é a amplitude de espalhamento que contém toda a informação relativa ao processo de espalhamento. Nosso esforço daqui em diante é encontrar uma forma de calcular a amplitude de espalhamento que seja compatível com uma implementação computacional. Podemos relacionar a amplitude de espalhamento com a seção de choque [52] como segue:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \frac{k_f}{k_i} |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 \quad (2.8)$$

A solução geral da equação de Schrödinger de espalhamento é a solução da equação homogênea associada ($S_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1})$), somada a uma solução particular. A solução particular pode ser obtida pelo método da função de Green [52]. Desta forma temos a equação de Lippmann-Schwinger [54] (Daqui em diante optamos por utilizar a notação de Dirac):

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_o^\pm V |\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle \quad (2.9)$$

Na equação acima, $|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$ é a solução da equação homogênea 2.6, e o operador G_o^\pm é o operador de Green associado ao hamiltoniano H_o da equação 2.3. O operador de Green

³solução de H_o

⁴para o caso específico de espalhamento elástico, o único canal aberto é o elástico, e temos somente um termo na soma.

assume a forma:

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_o \pm i\varepsilon} \quad (2.10)$$

Neste caso o super índice \pm está associado à forma da função de onda na região assintótica, o sinal $+$ corresponde a onda plana somada a uma onda esférica que diverge do alvo, enquanto o sinal $-$ corresponde a onda plana somada a uma onda esférica convergindo para o alvo. Embora os dois casos sejam matematicamente aceitos, a situação que corresponde a física do problema está associada ao índice $+$.

É conveniente escrever o operador de Green na base de autoestados do operador H_o :

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_m \int d^3k \frac{|\Phi_m \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_m \mathbf{k}|}{E - \epsilon_m - k^2/2 \pm i\varepsilon} + \int d\alpha \int d^3k \frac{|\Phi_\alpha \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\alpha \mathbf{k}|}{E - \epsilon_\alpha - k^2/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.11)$$

onde a soma é feita sobre os estados discretos do alvo indicados pelo índice m , e a integral é feita sobre os estados do contínuo indicados pelo índice α , e a integral em \mathbf{k} é feita sobre o momento do elétron incidente. Substituindo 2.5 em 2.11, escrevemos o operador de Green em função de k :

$$G_o^\pm = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_m \int d^3k \frac{|\Phi_m \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_m \mathbf{k}|}{(k_m^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} + \int d\alpha \int d^3k \frac{|\Phi_\alpha \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_\alpha \mathbf{k}|}{(k_\alpha^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.12)$$

Manipulando a equação de Lippmann-Schwinger⁵ e a comparando com a condição assintótica, obtemos duas formas para a amplitude de espalhamento. Uma para cada condição de contorno (\pm), como segue:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (2.13)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.14)$$

2.2.2 Obtendo a amplitude de espalhamento

Nosso objetivo agora é escrever uma forma para a amplitude de espalhamento de modo que seja possível a implementação computacional, uma vez, que não é possível calcular a amplitude de espalhamento escrita na forma de 2.13 e 2.14, pois não conhecemos $|\Psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$. O ponto de partida aqui é a equação de Lippmann-Schwinger 2.9. Atuando o

⁵os detalhes da manipulação podem ser encontrados em [52]

operador V dos dois lados da equação 2.9 e reorganizando os termos temos:

$$A^\pm |\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (2.15)$$

onde nosso novo operador A^\pm deve assumir a forma

$$A^\pm = V - V G_o^\pm V \quad (2.16)$$

Substituindo a equação 2.15 na equação 2.14, obtemos uma nova expressão para a amplitude de espalhamento que depende do operador A^\pm :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (2.17)$$

Somando a equação 2.13 com a 2.14 e subtraindo a equação 2.17 escrevemos a amplitude de espalhamento como um funcional de $|\Psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$ conhecida como forma bilinear da amplitude de espalhamento[52].

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle] \quad (2.18)$$

Este "truque" de somar e diminuir a amplitude de espalhamento dela mesmo, pode parecer sem propósito, contudo isso é fundamental para que possamos utilizar o método variacional, uma vez que a amplitude de espalhamento escrita como em 2.13, 2.14 e 2.17 é linear com relação a $|\Psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$

Expandimos a função de onda em um conjunto conhecido de funções de base $\{\chi_\mu\}$ de $N+1$ partículas.

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^\pm(\mathbf{k}_i) |\chi_\mu\rangle \quad (2.19)$$

Determinamos os coeficientes a_{μ}^\pm variacionalmente, como detalhado no apêndice B, e escrevemos a amplitude de espalhamento como sendo:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.20)$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^+ | \chi_\nu \rangle \quad (2.21)$$

Nota-se que todos os elementos de matriz da equação 2.20 aparecem multiplicados pelo potencial V , em especial todas as funções de base $\{\chi_\mu\}$. O potencial V na região assintótica, tende a zero ($\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 V(r) \rightarrow 0$). As funções de base precisam descrever corretamente a função de onda de espalhamento na região de alcance do potencial. Para um potencial de curto alcance, podemos utilizar funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base, e deste modo, importamos todo o conhecimento do uso de funções

gaussianas cartesianas empregadas no cálculo de estrutura eletrônica para o problema de espalhamento. Em contra partida, quando temos um potencial de longo alcance, as funções tipo (L^2) falham em descrever o efeito de tais potenciais. Neste caso o efeito de longo alcance do dipolo permanente do alvo (se este o tiver) será tratado através do procedimento *Born-closure* [55].

Ao escrever a amplitude de espalhamento como na equação 2.20, levamos em conta a possibilidade de ionização do alvo, pois o operador de Green presente no operador A^+ contém os canais do contínuo do alvo. O operador de Green, deve conter os estados do contínuo do alvo para que tenhamos o lado esquerdo da equação 2.9 antissimétrica [56], isso pois, exigimos que a função de onda seja antissimétrica. O problema em considerar a ionização está no potencial Coulombiano gerado pelo cátion e o elétron após a colisão. O potencial Coulombiano é uma interação de longo alcance, e merece um tratamento especial [52]. Como visto anteriormente ao utilizar funções L^2 como funções de base não somos capazes de descrever interações de longo alcance, além disso, a condição de contorno deve ser modificada no caso da ionização.

Para contornar o problema da ionização do alvo sem abrir mão das funções L^2 , removemos os canais do contínuo do operador de Green. Para tanto, introduzimos o operador P , que projeta sobre os canais energeticamente acessíveis do alvo.

$$P = \sum_i^{abertos} |\Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)| \quad (2.22)$$

O uso do operador P não faz com que nossa descrição do espalhamento seja ruim, isso pois, no regime de baixas energias o canal de ionização é pouco relevante quando comparado a outros canais, como o elástico.

Projetamos a equação de Lippmann-Schwinger no espaço definido por P , e atuamos V dos dois lados da equação para obter:

$$A^+ |\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = V |S_{\mathbf{k}_i}\rangle \quad (2.23)$$

mas agora escrevemos o operador A^+ como sendo

$$A^+ = VP - VG_p^+ V \quad (2.24)$$

onde G_p^+ é o operador de Green projetado no espaço definido por P .

$$G_p^+ = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\sum_l^{aberto} \int d^3k \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_l \mathbf{k}|}{(k_l^2 - k^2)/2 \pm i\varepsilon} \right) \quad (2.25)$$

Apesar de agora termos nos livrado do problema dos autoestados do alvo ionizado, isso

nos gera um grande inconveniente, isso pois, a condição estacionária⁶ da amplitude de espalhamento não é mais necessariamente satisfeita, uma vez que

$$(A^+)^\dagger = A^- \rightarrow VP = PV \quad (2.26)$$

e em geral $[V, P] \neq 0$. Neste caso devemos recuperar a condição física acima ($(A^+)^\dagger = A^-$) que perdemos ao empregar o operador P . Para isso reescrevemos a equação de Schrödinger para o espalhamento na seguinte forma:

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = 0 \quad (2.27)$$

onde a é um parâmetro a ser determinado. Nota-se que a equação acima tem de fato toda a informação física sobre o espalhamento. Ao adicionar o termo aP projetamos sobre os canais abertos, e ao adicionar o termo $(1 - aP)$ recuperamos os canais fechados.

Após uma boa manipulação algébrica da equação 2.27, recuperamos a equação de Lippmann-Schwinger

$$A^+|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$$

mas agora com uma forma muito mais complexa do operador A

$$A^+ = \frac{(PV + VP)}{2} - VG_p^+V + \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] \quad (2.28)$$

Esta forma para o operador A^+ satisfaz a condição de estabilidade variacional $A^- = (A^+)^\dagger$ para todos os elementos de matriz que envolvem funções de quadrado integrável para qualquer valor do parâmetro a . Para elementos de matriz que envolvem funções do contínuo (onda plana por exemplo), devemos impor que:

$$\langle \Psi_f^- | 1/a[\hat{H} - a/2(\hat{H}P + P\hat{H})] | \Psi_i^+ \rangle = 0 \quad (2.29)$$

pois assim garantimos que o operador $1/a[\hat{H} - a/2(\hat{H}P + P\hat{H})]$ seja hermitiano. O problema encontra-se no operador energia cinética T_{N+1} que acopla as funções do contínuo do elétron, gerando termos de superfície nos elementos de matriz do operador A^+ . A igualdade 2.29 só será satisfeita se $a = N + 1$ [54]. Desta forma chegamos a uma expressão final para a amplitude de espalhamento, chamada de expressão de trabalho para amplitude de espalhamento:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_\mu \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_\nu | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (2.30)$$

⁶ver apêndice B

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | A^+ | \chi_\nu \rangle \quad (2.31)$$

e

$$A^+ = \frac{(PV + VP)}{2} - VG_p^+V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - (N+1) \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} \right] \quad (2.32)$$

2.3 Aproximações Estático-Troca e Estático-Troca mais Polarização

Nesta seção vamos discutir como construímos a base de $N + 1$ partículas $\{|\chi_\mu\rangle\}$ utilizada para representar a função de onda de espalhamento, e por consequência no cálculo da amplitude de espalhamento. O conjunto de funções $\{|\chi_\mu\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações, enquanto $|\chi_\mu\rangle$ é denominada função de estado configuracional. O quão boa é nossa descrição do espalhamento depende diretamente de como o espaço de configurações é construído, quanto maior este espaço, maior é a flexibilidade da função de onda de espalhamento.

Cada uma das configurações é obtida como um produto antissimétrico do estado do alvo (podendo ser o estado fundamental $|\Phi_o\rangle$ do alvo ou um estado excitado $|\Phi_i\rangle$ do mesmo) e de uma função para representar o elétron do contínuo, chamado de orbital de espalhamento.

Na aproximação estático-troca, levamos em conta somente a interação coulombiana e a interação de troca. Nesta aproximação o elétron incidente interage com uma configuração estática da nuvem eletrônica da molécula. Esta aproximação não está de acordo com a realidade a baixas energias (tipicamente abaixo de 10 eV). Neste regime o elétron incidente, através de interação coulombiana, distorce a nuvem eletrônica do alvo, este efeito é chamado de polarização do alvo. A aproximação estático-troca é uma boa aproximação para energias mais altas (tipicamente 10 eV), e nos permite identificar a presença de ressonâncias⁷, além de não trazer grandes custos computacionais, pois o espaço de configurações é pequeno (quando comparado com a aproximação estático-troca + polarização). As configurações nesta aproximação são da forma:

$$|\chi_\mu\rangle = \mathcal{A}_{N+1} (|\Phi_o\rangle \otimes |\phi_\mu\rangle) \quad (2.33)$$

sendo $|\Phi_o\rangle$ o estado fundamental da molécula, como descrito no apêndice A, $|\phi_\mu\rangle$ é o orbital de espalhamento, que representa o elétron do contínuo, e \mathcal{A}_{N+1} é o antissimetrizador de $N + 1$ partículas. Para os orbitais de espalhamento, nesta aproximação, utilizamos os

⁷Em geral na aproximação estático-troca, as ressonâncias de baixa energia encontram-se em valores de energia superiores aos valores experimentais.

orbitais virtuais (VO⁸) da molécula, sendo que o número de orbitais virtuais depende da base escolhida.

No regime de baixas energias, se pretendemos ter uma melhor descrição da realidade, devemos levar em conta o efeito de polarização da nuvem eletrônica do alvo. No espalhamento elástico o alvo permanece no seu estado fundamental durante a colisão. Entretanto, a fim de dar maior flexibilidade a função de onda de espalhamento, aumentamos nosso espaço de configurações, permitimos excitações simples do tipo buraco-partícula, onde retira-se um elétron de orbital ocupado (este recebe o nome de orbital de buraco) e o promovemos a um orbital vazio (orbital de partícula). Tais excitações são ditas virtuais, pois assintoticamente não são energeticamente acessíveis, de tal forma que, após o processo de colisão, a molécula retorna ao estado inicial.

Assim sendo, construímos as configurações para a aproximação estático-troca mais polarização (SEP⁹) como segue:

$$|\chi_{\mu i}\rangle = \mathcal{A}_{N+1} (|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_\mu\rangle) \quad (2.34)$$

sendo que $|\Phi_i\rangle$ representa uma excitação virtual simples de um elétron do i -ésimo orbital de buraco para um orbital de partícula.

Para cada excitação virtual os elétrons de buraco e de partícula podem apresentar acoplamento de spin singlete ou tripleto. Deste modo cada configuração fica definida pelo orbital de buraco + orbital de partícula + acoplamento singlete ou tripleto + orbital de espalhamento. O spin global deve ser dubleto, uma vez que, na atual implementação, podemos tratar somente sistemas de camada fechada, assim apenas configurações com esta multiplicidade de spin são mantidas no espaço CSF.

Para representar os orbitais de partícula e de espalhamento, a escolha natural seriam os orbitais virtuais VO's obtidos na descrição Hartree-Fock do alvo molecular. No entanto, tais orbitais não apresentam boa performance na descrição do processo de espalhamento, quando comparado a outros conjuntos de orbitais. Isso é verdade em especial para a aproximação SEP, pois os VO's não descrevem bem o estado excitado da molécula alvo. Isso ocorre basicamente por que estes orbitais foram gerados em um campo de N elétrons e quando o elétron é promovido a um orbital de mais alta energia ele fica sujeito à ação dos $N - 1$ elétrons restantes. O uso dos orbitais virtuais melhorados (IVO's¹⁰) para representar os orbitais de partícula e espalhamento pode contornar este problema, uma vez que tais orbitais obtidos no campo do cátion +1 criado pela remoção do elétron do último orbital ocupado.

Outro ponto negativo do uso de VO's é que estes orbitais em geral são muito difusos estendendo-se muito além da região da molécula. Isso implica que o uso destes

⁸do inglês *virtual orbitals*

⁹do inglês *static-exchange plus polarization*

¹⁰do inglês *improved virtual orbitals*

orbitais¹¹ não descrevem bem o curto alcance da correlação, que por sua vez descreve processos como as ressonâncias. Neste sentido o uso de orbitais compactos pode contornar o problema. Neste sentido, os chamados orbitais virtuais modificados (MVO¹²) são amplamente utilizados em aplicações do método SMC justamente por atenderem este ultimo requisito. Para gerar os MVO's são retirados um número par de elétrons (n) dos orbitais ocupados de mais alta energia e diagonaliza-se o operador de Fock no campo do cátion de carga $+n$.

2.4 Seção de choque

A amplitude de espalhamento foi obtida no referencial fixo da molécula [41], pois assim podemos explorar as simetrias do sistema, reduzindo o custo computacional. Neste referencial o vetor \mathbf{k}_i está em uma direção arbitrária, como mostra a figura 2.4. Para comparar os resultados obtidos com os dados experimentais, devemos rotacionar o referencial de modo que o vetor \mathbf{k}_i fique na direção \hat{z} .

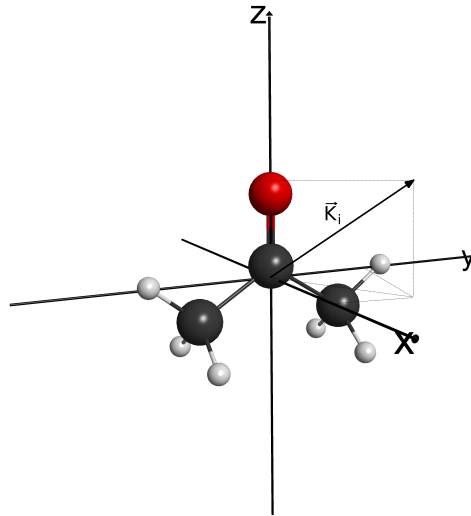


Figura 2.4: Esquema do referencial da molécula e o vetor \mathbf{k}_i

Podemos expandir a dependência em \mathbf{k}_f da amplitude espalhamento calculada pela equação 3.30 em ondas parciais¹³. Escrevemos então a amplitude de espalhamento no referencial da molécula como sendo:

$$f^{mol}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.35)$$

¹¹isso também é verdade para os IVO's

¹²do inglês *modified virtual orbitals*

¹³Como o tratamos do espalhamento elástico, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k$

Nete caso temos:

$$f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) \quad (2.36)$$

Buscamos agora rotacionar o referencial de modo que a direção do feixe incidente \mathbf{k}_i coincida com o eixo z. Para tal utilizamos as matrizes de Wigner [57] $D_{\mu,m}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0)$, onde ϕ_i e θ_i são os ângulos associados ao vetor \mathbf{k}_i . No referencial "rodado" os harmônicos esféricos são da forma:

$$Y_l^m(\hat{k}_f) = \sum_{\mu} D_{\mu,m}^{(l)}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f) \quad (2.37)$$

Invertendo a relação 2.35 e substituindo em 2.36 temos a amplitude de espalhamento "rodada", onde \mathbf{k}_i coincide com \hat{z} :

$$f(\mathbf{k}'_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l,m,\mu} f_{l,m}(k_f, \mathbf{k}_i) D_{\mu,m}^{(l)*}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^{\mu}(\hat{k}'_f) \quad (2.38)$$

Estamos prontos agora para definir o foco da descrição do espalhamento, a seção de choque. Primeiramente vamos definir a seção de choque diferencial elástica, que de maneira geral nos dá a distribuição angular das partículas espalhadas, e pode ser obtida a partir da amplitude de espalhamento através da relação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(d\Omega_f, k) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)|^2 \quad (2.39)$$

Na expressão acima a integral em $d\hat{k}_i$ é uma média sobre as orientações do feixe incidente, o que é equivalente a fazer uma média sobre as orientações espaciais da molécula. Isso é feito para que tenhamos algo compatível com a física do problema, uma vez que em um gás as moléculas possuem orientações arbitrárias. Podemos fazer ainda, por conveniência, uma média sobre a direção azimutal ϕ_f , uma média sobre os estados de spin inicial e uma soma sobre os estados de spin final. Assim teremos a seção de choque diferencial dependente somente do módulo do vetor de onda incidente (da energia) e da direção θ_f .

Integrando a seção de choque diferencial em θ_f obtemos a chamada seção de choque integral:

$$\sigma(k) = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.40)$$

Esta seção de choque de nos dá a medida da interação do projétil com o alvo e depende somente da energia do elétron incidente¹⁴

¹⁴para o caso inelástico, a seção de choque integral deve depender da energia do elétron incidente e do elétron espalhado, sendo que a seção de choque integral passa a ser a probabilidade de haver a transição do canal i para o f após a interação do projétil com o alvo.

Definimos também a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{mt} = 2\pi \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.41)$$

Ao incluir o fator $[1 - \cos(\theta_f)]$ estamos levando em conta o versor do momento transferido pelo elétron ($\hat{k}_f - \hat{k}_i$). Deste modo, ignoramos as partículas espalhadas na direção frontal ($\theta = 0$), e damos maior peso àquelas que transferem mais momento ao alvo, quando $\theta = \pi$.

2.5 Os Pseudopotenciais

Um dos grandes desafios no cálculo da amplitude de espalhamento é o custo computacional, que demanda muita memória e tempo de processamento, apesar das diversas técnicas de paralelismo [58], uso de clusters, GPU¹⁵ e o avanço diário da capacidade de processamento dos processadores. Para sistemas grandes, com átomos de muitos elétrons ou sistemas com muitos átomos o cálculo de espalhamento pode ser inviável. Parte do custo computacional advém das integrais de dois elétrons.

No regime de baixas energias do elétron incidente, este não é capaz de acessar o caroço atômico. Assim sendo toda a física do problema está nos elétrons de valência, responsáveis por ligações químicas e grande parte dos fenômenos eletrônicos [59]. É totalmente aceitável portanto, substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial, mantendo apenas os elétrons de valência. Isso faz com que o custo computacional para trabalhar com átomos de uma mesma família seja o mesmo.

Em nosso método, são empregados os pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [60], que foram gerados para quase todos os átomos da tabela periódica. Tais pseudopotenciais assumem a forma:

$$\hat{V}^{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.42)$$

O termo \hat{V}_{core} é um potencial local e nos dá o comportamento do potencial Coulombiano para grandes valores de r . O termo \hat{V}_{ion} é um potencial não local que nos descreve, a grosso modo, o potencial sentido pelos elétrons de valência.

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{\frac{1}{2}} r] \quad (2.43)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.44)$$

¹⁵unidade gráfica de processamento, do inglês *Graphics Processing Unit*

sendo Z_v o módulo da carga correspondente aos elétrons de valência. Os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , C_i e ρ_i definem a forma do pseudopotencial e são tabelados em [60].

Na prática, substituímos $\frac{-Z}{r}$ por $V_{\mu\nu}^{PP}$. Para o cálculo de estrutura eletrônica, substituímos $V_{\mu\nu}^{nuc}$, equação (A.16), por $V_{\mu\nu}^{PP}$ dado por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} \phi_\mu V^{PP} \phi_\nu, \quad (2.45)$$

Bettega *et.al.* implementaram os pseudopotenciais de BHS no método SMC [61] dando origem ao chamado Método multicanal de Schwinger com pseudopotenciais (SMCPP), sendo esta implementação utilizada neste trabalho.

Nos cálculos de espalhamento as integrais envolvendo o potencial nuclear e onda plana são substituídas por:

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{pp} \phi_\nu \quad (2.46)$$

2.6 Born closure - Levando em conta o potencial de longo alcance do dipolo permanente

Ao descrever o problema de espalhamento por moléculas polares, a seção de choque diferencial diverge para $\theta \approx 0$. Isso ocorre pois a interação elétron-dipolo cai muito lentamente com o aumento da distância. Além do mais, como já mencionado anteriormente, o uso de funções de base de quadrado integrável falha na descrição de longo alcance do dipolo elétrico. A fim de contornar estes problemas, utilizamos um método híbrido para a amplitude de espalhamento[55]. Fazemos uso da expansão da amplitude de espalhamento em ondas parciais. Para as ondas parciais mais baixas, a maior contribuição vem da interação do elétron com o alvo a pequenas distâncias, já as ondas parciais mais altas são majoritariamente determinadas pela interação do elétron com o potencial de longo alcance. Este fato pode ser compreendido por uma teoria semiclássica de espalhamento por uma esfera rígida de raio r , como apresentado na figura 2.5. A partícula colide com a esfera paralelamente ao eixo \hat{z} , com uma distância b do mesmo. Esta distância é chamada de parâmetro de impacto, e possui valor máximo quando $b = r$.

O momento angular \mathbf{L} da partícula incidente, é escrito classicamente como $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, onde \mathbf{p} é o momento linear da partícula incidente e \mathbf{r} é o vetor posição. Para o caso da figura 2.5 temos que $L = b.p$, e assim sendo podemos escrever o parâmetro de impacto como sendo: $b = \frac{L}{p}$. Quantizando L e p temos que:

$$b = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{\hbar k} \approx \frac{l}{k} \quad (2.47)$$

Desta forma temos que $l \approx b.k$.

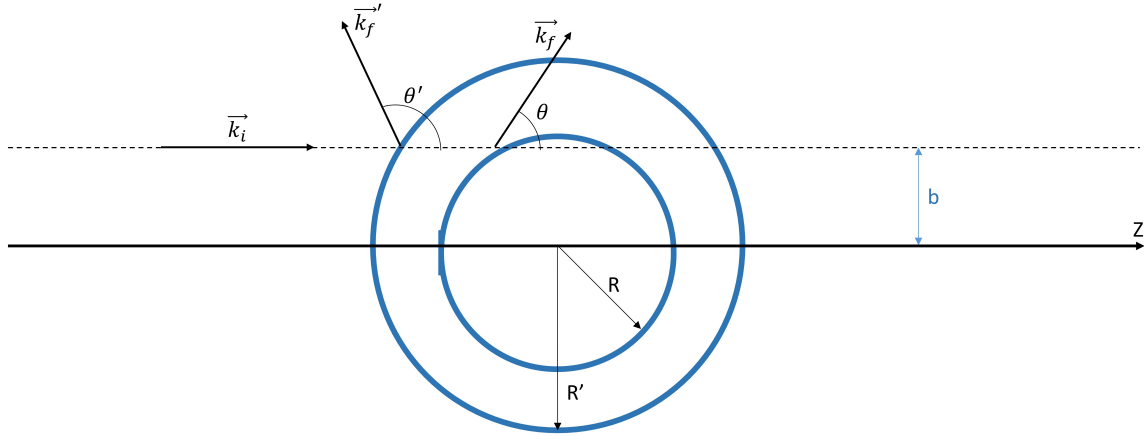


Figura 2.5: Representação esquemática da colisão clássica de uma partícula de energia k_i e parâmetro de impacto b com uma esfera de raio R e R' .

Aumentar o alcance do potencial seria análogo a aumentar o tamanho da esfera raio r para uma esfera de raio r' da figura 2.5. Assim sendo temos, conforme a equação 2.47, que um potencial de longo alcance implica em ondas parciais com maiores l 's

Em geral a interação a longa distância é tão fraca que a primeira aproximação de Born (FBA¹⁶) [57] pode ser utilizada.

No método SMC as ondas parciais mais altas não são levadas em conta de maneira adequada [62]. Isso ocorre, porque a expansão da função de onda em termos do momento angular (l) é truncada, por conta das funções L^2 utilizadas na implementação do método. Na FBA a expressão para a amplitude de espalhamento é exata, e contém todas as ondas parciais.

$$f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 2i \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2} \quad (2.48)$$

sendo \mathbf{D} o dipolo da molécula.

Na prática expandimos a dependência da amplitude de espalhamento em \mathbf{k}_f em harmônicos esféricos, tanto para a amplitude obtida pelo método SMC, quanto para a amplitude de espalhamento do potencial de dipolo. Para as ondas parciais com pequeno momento angular ($l < l_{max}$) a descrição do SMC é mais adequada, para as ondas parciais mais altas ($l > l_{max}$) consideramos as ondas parciais obtidas para o potencial de dipolo. A amplitude de espalhamento será escrita como uma combinação da amplitude obtida

¹⁶do inglês *first Born approximation*

pelo método SMC e pelo potencial de dipolo na primeira aproximação de Born.

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} [f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, k_f) - f_{lm}^{FBA}(\mathbf{k}_i, k_f)] Y_{lm}(\hat{k}_f) \quad (2.49)$$

onde $f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ é a amplitude de espalhamento para o potencial de dipolo na primeira aproximação de Born, equação (2.47), $f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, k_f)$ é dado pela equação (2.38). O valor de l_{max} é escolhido de forma que as seções de choque diferenciais obtidas com e sem correção do dipolo sejam similares a partir de $\sim 20^\circ$, pois é a partir deste valores que, tipicamente, as seções de choque se equivalem. O valor de l_{max} varia para cada valor de energia.

Descrição das Simulações em Fase Líquida

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição teórica do método de Monte Carlo implementado no programa DICE [39]. O programa DICE foi desenvolvido pelos professores Kaline Coutinho e Sylvio Canuto da Universidade de São Paulo (USP) para o estudo de propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas em fase líquida. Tal programa já é bem estabelecido e foi amplamente utilizado para no estudo de diversos sistemas [63–68]. O objetivo neste capítulo é que o leitor compreenda como o método de Monte Carlo foi implementado, suas principais características e limitações. Alguns aspectos, particulares de cada simulação, como descrição da geometria do soluto e do solvente e a escolha dos parâmetros do campo de força, são descritos no capítulo subsequente, onde apresentaremos os detalhes da simulação da molécula de Furano em meio aquoso.

3.1 Uma breve visita a termodinâmica estatística

Na mecânica estatística de equilíbrio, as propriedades estruturais e termodinâmica, podem ser determinadas a partir do potencial de interação entre as partículas que compõem o sistema. Em geral, para sistemas compostos por muitas partículas (como líquidos), devido a proximidade entre os níveis de energia, um tratamento clássico é adequado para representar o sistema [69]. Nesta aproximação, a energia do sistema é representada pela Hamiltoniana \mathcal{H} , que depende somente dos vetores posição e momento das partículas, e é dada por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do sistema e o segundo termo é o potencial de

interação.

Os sistemas comumente estudados em simulações de líquidos, estão sobre condições do *ensemble*¹ canônico, onde temperatura (T), volume (V), e número de partículas (N), são fixos (NVT). Outra possibilidade é o *ensemble* isobárico (NPT), onde a pressão (P), volume e temperatura são mantidos fixos. A grandeza que faz a conexão entre o microscópico (mecânica estatística) e o macroscópico (termodinâmica), no limite termodinâmico, é a função de partição \mathcal{Z} definida, no ensemble NVT, por [71]:

$$\mathcal{Z}(N, V, T) = \int \int e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})} d\mathbf{p} d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

onde \mathcal{H} é a hamiltoniana dada pela equação 3.1 e $\beta = 1/k_B T$, e k_B é a constante de Boltzmann².

Tanto a hamiltoniana como a função de partição, podem ser separadas em duas partes, a cinética e a configuracional ($\mathcal{Z}(N, V, T) = \mathcal{Z}_K \cdot \mathcal{Z}_{conf}$). A parte cinética (dada pela equação 3.3) é dependente somente dos momentos, enquanto a parte configuracional (dada pela equação 3.4) depende somente das posições das partículas. Independentemente da complexidade do sistema, a integral cinética pode ser calculada analiticamente, neste caso a complexidade matemática fica restrita a resolução da integral configuracional. Para a função de partição no *ensemble* NVT temos:

$$\mathcal{Z}_K = \int \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right) d\mathbf{p} \quad (3.3)$$

$$\mathcal{Z}_{conf} = \int \exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

Ainda no formalismo da termodinâmica estatística, uma propriedade termodinâmica de um sistema pode ser obtida como uma média no *ensemble* de estados microscópicos [72]. A contribuição configuracional para o valor médio de uma propriedade \mathcal{A} no *ensemble* NVT é dada por:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \frac{1}{\mathcal{Z}_{conf}} \int \mathcal{A}(\mathbf{r}) e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

Para o *ensemble* NPT, onde a pressão do sistema é mantida constante, o volume passa a ser uma variável e assim temos:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NPT} = \frac{1}{\mathcal{Z}_{conf}} \int \int \mathcal{A}(\mathbf{r}) e^{-\beta(U(\mathbf{r}) + pV)} d\mathbf{r} dV \quad (3.6)$$

onde neste caso $\mathcal{Z}_{conf} = \int \int e^{-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{r}) + pV)}$.

Propriedades que podem ser expressadas como médias configuracionais, como a

¹Palavra cunhada em 1902 por Gibbs [70] e significa agrupamento, ou conjunto.

² $k_B = 1,38 \cdot 10^{23}$ J/K

energia, a entalpia e volume, podem ser obtidas a partir das equações 3.5 e 3.6. Entretanto, existem propriedades que estão relacionadas com flutuações estatísticas da energia, entalpia e volume, e podem ser obtidas das derivadas de equações apropriadas utilizando o método das flutuações [69].

3.2 O método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC) tem suas raízes no trabalho de Metropolis e Ulam [73] no laboratório de Los Alamos. Neste trabalho os autores apresentam um método para trabalhar com uma classe específica de problemas. Ainda no século XIX haviam dois métodos bem estabelecidos para estudar certas classes de fenômenos físicos. Enquanto problemas de poucos corpos eram tratados pela mecânica clássica, problemas de muitos corpos (limite termodinâmico) eram bem tratados com a mecânica estatística. Quando um problema físico envolve uma situação intermediária nem um dos dois métodos dá conta de uma boa descrição do problema. A ideia de utilizar uma abordagem estatística para tratar tais problemas denominou-se de Método de Monte Carlo³. O método de Monte Carlo em sua origem, é essencialmente uma abordagem estatística para o estudo de equações diferenciais. A base do método é a utilização de amostragens aleatórias para estudar problemas determinísticos. Um exemplo é o cálculo da seguinte integral:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \quad (3.7)$$

A integral acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F = \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right) \rho(x) dx \quad (3.8)$$

onde $\rho(x)$ é uma função densidade de probabilidade arbitrária.

Tomamos um número de tentativas τ , onde em cada tentativa sorteamos um número aleatório ζ_τ da distribuição $\rho(x)$ no intervalo (x_1, x_2) . Assim temos:

$$F \approx \left\langle \frac{f(\zeta_\tau)}{\rho(\zeta_\tau)} \right\rangle_{tentativas} \quad (3.9)$$

Onde o símbolo $\langle \rangle_{tentativas}$, representa a média sobre todas as tentativas. Um exemplo simples pode ser representado tomando uma distribuição $\rho(x)$ uniforme.

$$\rho(x) = \frac{1}{x_2 - x_1} \quad (3.10)$$

Assim a integral 3.7 pode ser estimada por:

³O nome do método é uma referência ao distrito de Monte Carlo em Mônaco, conhecido por seus luxuosos cassinos. Recebe este nome devido o papel dos números aleatórios no método.

$$F \approx \frac{x_2 - x_1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} f(\zeta_{\tau}) \quad (3.11)$$

3.3 Algoritmo de Metropolis

O método de Monte Carlo, como apresentado na seção anterior, pode ser utilizado para calcular integrais como em 3.5 e 3.6. Entretanto, esse método de amostragem aleatória não é conveniente para muitos problemas de interesse em física, pois o número τ de observações (tentativas) necessárias pode ser proibitivamente grande em um espaço multidimensional.

Em simulações de líquidos podemos criar novos estados (configurações) do sistema movendo as partículas de forma aleatória. O problema neste caso é que geraríamos muitas configurações onde o potencial é fortemente repulsivo, uma vez que as partículas estão próximas e há grande chance destes deslocamentos aleatórios acarretarem em colisões. Tais configurações possuem peso estatístico muito baixo e contribuem pouco para as integrais em 3.5 e 3.6.

Uma maneira mais eficiente de proceder, consiste em restringir as tentativas às configurações termodinamicamente mais prováveis. Este algoritmo de amostragem foi proposto por Metropolis *et. al* [74] e é chamado de *importance sampling*⁴. A proposta de Metropolis, foi ao invés de considerar pontos aleatórios, escolher pontos pesados pela distribuição do *ensemble* escolhido ($\rho = \rho_{NVT}$ ou $\rho = \rho_{NPT}$).

Vamos tomar como exemplo o valor médio de uma propriedade \mathcal{A} no *ensemble* NVT dado pela equação 3.5. Utilizando o Método MC podemos escrever o valor médio da propriedade \mathcal{A} como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \frac{\frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \frac{\mathcal{A}(\Gamma_{\tau}) e^{-\beta U(\Gamma_{\tau})}}{\rho(\Gamma_{\tau})}}{\frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \frac{e^{-\beta U(\Gamma_{\tau})}}{\rho(\Gamma_{\tau})}} \quad (3.12)$$

Usando a ideia de Metropolis em que $\rho = \rho_{NVT} = e^{-\beta U(\mathbf{r})}$ reescrevemos a equação 3.12 como sendo:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} \approx \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \mathcal{A}(\Gamma_{\tau}) = \langle \mathcal{A} \rangle_{tentativas} \quad (3.13)$$

onde Γ_{τ} representa a configuração do sistema no passo τ . $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$ onde n é o número de moléculas do sistema e \mathbf{r}_n é o vetor posição da n -ésima molécula.

Para a simulação de líquidos o problema ainda não foi solucionado. O problema

⁴Amostragem por importância

agora é encontrar um método para gerar uma sequência de estados do líquido, afim de que ao final da simulação cada estado ocorra com a devida probabilidade. Uma solução para este problema é criar uma cadeia de Markov [72] de estados do líquido, que é construída de forma a apresentar uma distribuição limite ρ_{NVT} . Em linhas gerais uma cadeia de Markov é uma sequência de tentativas que deve satisfazer duas condições:

1. O resultado de cada tentativa deve pertencer a um conjunto finito de resultados, $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots\}$, chamado de espaço de configurações.
2. O resultado de cada tentativa deve depender somente do resultado da tentativa imediatamente anterior⁵.

Criando a cadeia de Markov para os líquidos, as configurações Γ geradas devem apresentar algumas propriedades como a ergodicidade e o balanço detalhado (reversibilidade microscópica). Uma cadeia é dita ergódica se a partir de uma configuração qualquer Γ_n é possível acessar todas as configurações da cadeia $\{\Gamma\}$ com uma probabilidade finita. A reversibilidade microscópica garante que a probabilidade do sistema sair de uma configuração Γ_n e ir para a configuração Γ_m ($w_{(n \rightarrow m)}$) é igual a probabilidade para o sistema sair de Γ_m e ir para Γ_n ($w_{(m \rightarrow n)}$) pesada por $e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$, onde ΔE é a diferença de energia entre as configurações m e n . Mais detalhes sobre as cadeias de Markov e sua formulação matemática pode ser encontrada em [72].

3.4 Implementação no programa DICE

Antes de iniciar a simulação propriamente dita, é necessário especificar o *ensemble* em que desejamos descrever nosso sistema. Como dito anteriormente, os *ensembles* utilizados para descrever líquidos, e implementados no DICE, são os *ensembles* NVT e NPT. Assim devemos definir o número de moléculas, a temperatura e o volume (para o ensemble NVT) ou a pressão (para o ensemble NPT). Devemos ainda definir a geometria das moléculas que compõe o sistema de interesse. Esta geometria permanecerá fixa durante toda a simulação, de forma que devemos descrever da melhor forma possível estas geometrias em fase líquida (veremos maneiras de determinar a geometria posteriormente).

Por fim devemos determinar o potencial de interação de pares (U_{ab}), onde a e b representam duas moléculas interagentes e neste caso a interação é dada por:

$$U_{ab} = \sum_{i=1}^{ema} \sum_{j=1}^{emb} U(r_{ij}) \quad (3.14)$$

onde i são os sítios da molécula a , j são os sítios da molécula b e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j como representado a figura 3.1.

⁵Cadeia com esta propriedade são conhecidas como cadeias sem memória.

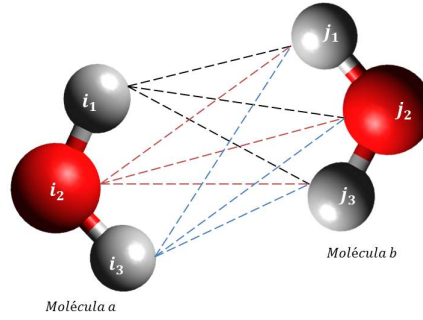


Figura 3.1: Ilustração da interação entre os sítios i da molécula a e os sítios j da molécula b . Neste caso a interação U_{ab} é composta por nove termos: $U_{ab} = U(r_{11}) + U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{21}) + U(r_{22}) + U(r_{23}) + U(r_{31}) + U(r_{32}) + U(r_{33})$

O potencial intermolecular $U(r_{ij})$ implementado no DICE é a soma de dois potenciais: o potencial Lennard-Jones (LJ) [75] somado ao potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.15)$$

onde $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$; $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ ou $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; e ϵ_i , σ_i e q_i são os parâmetros do sítio i . Para líquidos atômicos, ϵ e σ podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial zero ($U(\sigma) = 0$) como mostrado na figura 3.2. O conjunto de todos os parâmetros (σ_i e ϵ_i) são conhecidos como campo de força do potencial.

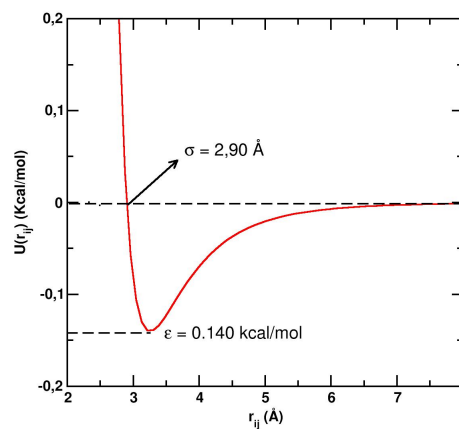


Figura 3.2: Gráfico do potencial LJ (primeiro termo da equação 3.15) para o sítio de oxigênio na molécula de furano.

Tendo definido as condições da simulação como visto anteriormente a simulação segue os seguintes passos :

1. Iniciamos a simulação Monte Carlo com uma configuração qualquer de um sistema de N moléculas confinadas em uma caixa de simulação de volume V e uma temperatura T . Replica-se a caixa de simulação em todas as direções, impondo desta forma condições de contorno periódicas (Figura 3.3), para eliminar os efeitos de borda.

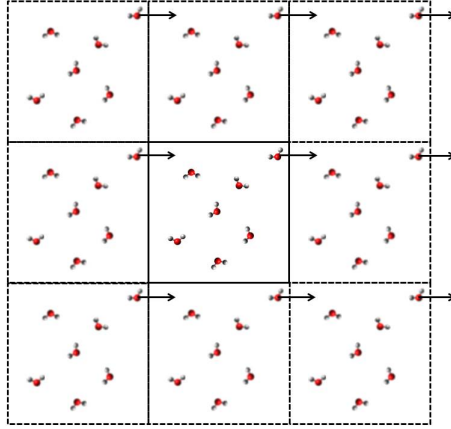


Figura 3.3: Ilustração das réplicas de uma caixa de simulação quadrada de um sistema bidimensional.

Introduzimos também um raio de corte r_c . Este raio de corte determina que cada molécula só interage com outras moléculas separadas por uma distância menor que o raio de corte como ilustrado na figura 3.4.

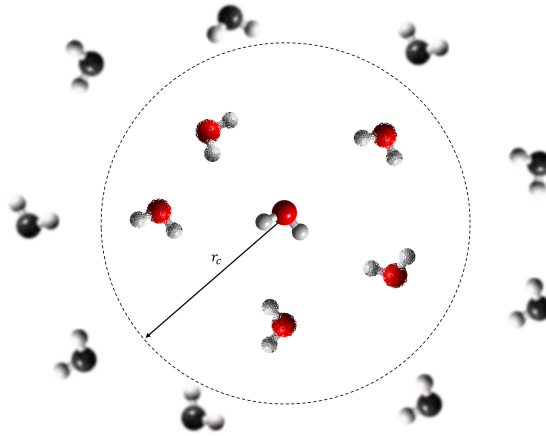


Figura 3.4: Ilustração bidimensional do raio de corte r_c . Neste exemplo a molécula de água central interage somente com as moléculas de água dentro do círculo pontilhado de lado r_c .

2. Uma nova configuração é obtida partindo da configuração inicial, neste ponto todas as moléculas do sistema são visitadas na ordem dos índices moleculares: molécula 1, molécula 2 e assim sucessivamente até a molécula N . Em cada visita, 5 números aleatórios são gerados: δx , δy , δz num intervalo de $\pm \delta r_{max}$; eixo = $\{x, y, z\}$; $\Delta\theta$ num intervalo de $\pm 15^\circ$. Estes números definem um movimento molecular aleatório

composto por uma translação de δr e uma rotação de $\delta\theta$ num eixo sorteado como ilustrado na figura 3.5.

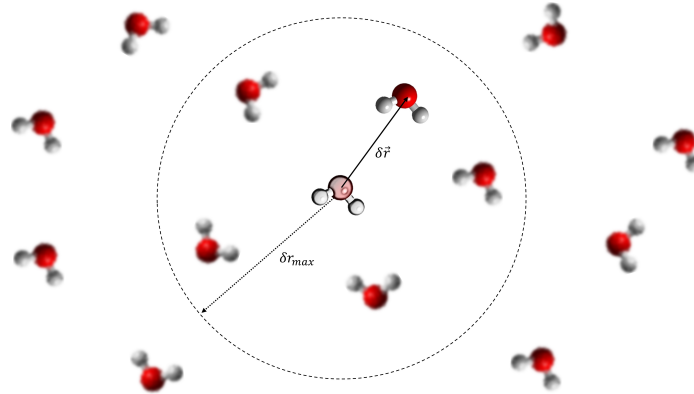


Figura 3.5: Ilustração bidimensional da translação máxima de uma molécula dentro da caixa de simulação.

Para o caso do *ensemble* NPT, um número aleatório extra δV é gerado num intervalo de $\pm\delta V_{max}$. Após a movimentação das moléculas como definido acima, o volume da caixa de simulação varia de δV . A aceitação de novos volumes é feita de forma a gerar configurações com uma distribuição de probabilidades proporcional a $\rho_{NPT} = e^{-(U_i + p \cdot V_i)/kT}$.

3. Nem todo movimento é aceito. É a técnica de amostragem que estabelece a regra de aceitação ou rejeição dos movimentos. Neste programa é usada a técnica de amostragem de Metropolis. Uma molécula é movida para a nova posição se a energia do sistema diminui ($U_{i+1} < U_i$), porém se a energia do sistema aumenta, então mais um número aleatório ζ entre 0 e 1 é gerado, se este número for menor ou igual à probabilidade de transição ($\rho_{i+1}/\rho_i = e^{-\beta(U_{i+1}-U_i)} = e^{-\beta\Delta U}$), a nova posição é aceita, caso contrário a posição é rejeitada. Na figura 3.6 é ilustrada a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis.
4. Após todas as moléculas serem visitadas, são calculadas três grandezas para cada *ensemble*. Para o NVT, calcula-se a energia U , o primeiro virial $W = (1/3)r(\partial U/\partial r)$ e o segundo virial $\Theta = (1/9)r\partial/\partial r(r\partial U/\partial r)$. Para o *ensemble* NPT, calcula-se a energia U , o volume V e a entalpia configuracional $H_c = U + PV$.

Ao final deste processo temos um passo de MC, salva-se a configuração e recomeçamos o ciclo voltando ao passo 2. Ao final da simulação, há uma cadeia de configurações que descrevem a evolução do sistema e calcula-se as uma série de grandezas termodinâmicas.

Para os fins desta tese, estamos particularmente interessados em propriedades estruturais que são discutidas na próxima seção

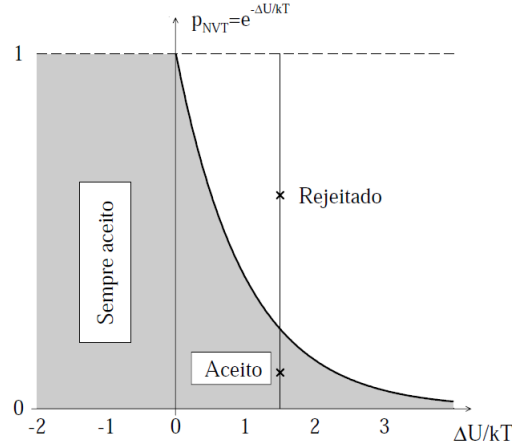


Figura 3.6: Ilustração da região de aceitação e rejeição na técnica de amostragem de Metropolis. Figura retirada da referência [76]

3.5 Propriedades Estruturais

Para o estudo de propriedades estruturais, é comumente utilizada a função de distribuição radial (RDF) de pares, $G(r)$ [72]. Esta função dá a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância r . Uma definição geral desta função é dada pela expressão:

$$G_{AB}(r) = \frac{\rho_{AB}(r)}{\rho_0} \quad (3.16)$$

onde $\rho_{AB}(r)$ é a concentração local de uma partícula B a uma distância r de uma partícula de referência A , e ρ_0 é a concentração média da partícula B no meio. Na prática, a RDF entre átomos do tipo i e átomos do tipo j é calculada através do histograma de distâncias dos pares de átomos i e j :

$$G_{ij} \left(r + \frac{1}{2}dr \right) = \frac{n_{ij}(r, r + dr)}{n^{id}(r, r + dr)} \quad (3.17)$$

Na equação 3.17 $n_{ij}(r, r + dr)$ é o número de pares ij que estão separados por uma distância entre r e $r + dr$, e n^{id} é o número de pares equivalente num gás ideal de mesma densidade (ρ):

$$n^{id}(r, r + dr) = \frac{4\pi}{3} \rho [(r + dr)^3 - r^3] \quad (3.18)$$

Na figura 3.5 mostramos uma ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da $G(r)$ correspondente.

A função $G_{ij}(r)$ nos descreve tanto as camadas de solvatação do soluto em torno de uma molécula do solvente, como nos permite fazer a análise de ligações de hidrogênio. Como mostrado na figura 3.7 quando r é menor que o raio atômico temos $G_{ij}(r) = 0$. Por outro lado, se a distância $r \rightarrow \infty$ temos $G_{ij}(r) \rightarrow 1$. Os picos demonstrados na figura denotam as camadas solvatação.

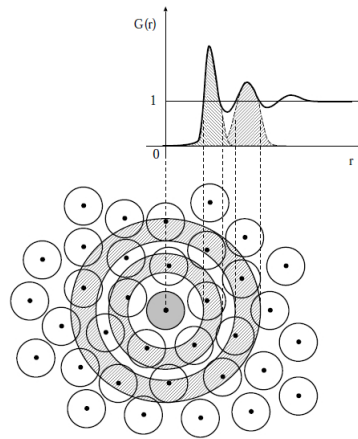


Figura 3.7: Ilustração esquemática da estrutura de um líquido atômico e a representação dos picos da $G(r)$. Figura retirada da referência [76].

Para contabilizar o número moléculas de solvente em torno do soluto, ou ainda o número de moléculas de solvente que fazem ligação de hidrogênio com o soluto, basta integrar a função $G_{ij}(r)$, assim temos:

$$N(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G_{ij}(r') r'^2 dr' \quad (3.19)$$

É importante observar que para algumas moléculas, onde uma dimensão é maior que outra, a distribuição esférica como mostrada até aqui, não reflete as camadas do solvente ao redor do soluto. Neste caso, utiliza-se a função de distribuição de mínima distância (MDDF⁶). Assim a distância considerada para calcular a $G(r)$ é a menor distância possível entre qualquer átomo entre as duas moléculas consideradas. No caso da MDDF, renormalizamos a função $G(r)$, considerando uma casca retangular, ao invés da casca esférica, como mostrado na figura 3.8.

3.6 Função de Autocorrelação

No caso da simulação de líquidos como mencionada até aqui, as configurações geradas possuem um alto grau de correlação entre si, isso ocorre pois uma configuração Γ_i é gerada partindo de uma configuração antecessora Γ_{i-1} , e as moléculas podem se deslocar somente de um δr . Deste modo, as configurações sucessoras à Γ_i estão correlacionadas com a mesma. Para simulações de líquidos, foi mostrado por Coutinho *et. al* [68] que para cálculos quânticos de estrutura eletrônica, as configurações que realmente têm relevância para a média, são aquelas que estão estatisticamente descorrelacionadas.

Como em nossas simulações o tempo não é levado em conta, buscamos calcular a correlação entre os ciclos de MC. Desta forma, buscamos determinar o número de ciclos

⁶Do inglês *Minimum Distant Distribution Function*

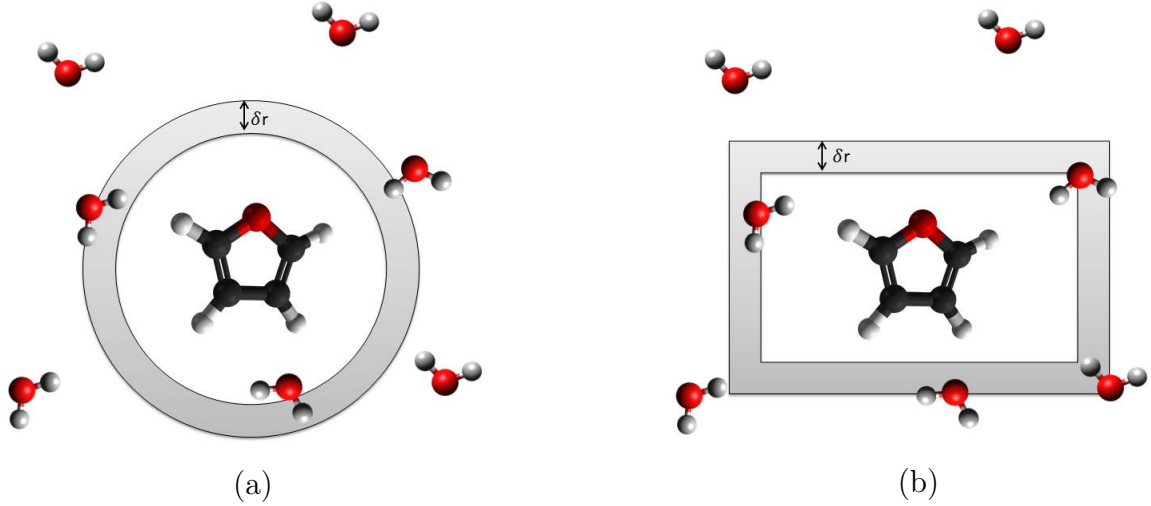


Figura 3.8: Representação bidimensional do histograma de $G(r)$. (a) Normalização esférica aplicada à G_{cm-cm} (b) Normalização retangular aplicada à MDFF.

para o qual as configurações estejam descorrelacionadas. Utilizamos para tanto a função de auto-correlação da energia. A função de autocorrelação temporal de uma propriedade \mathcal{A} é definida por:

$$C(t) = \frac{\langle \delta \mathcal{A}_0 \delta \mathcal{A}_t \rangle}{\langle \delta \mathcal{A}^2 \rangle} \quad (3.20)$$

Devido a ergodicidade do sistema a configuração inicial Γ_0 pode ser qualquer configuração acessível ao sistema (Γ_i). Outro detalhe já mencionado é que não trabalhamos com a grandeza tempo, e neste caso vamos substituir o tempo em 3.20 pelo número de passos de MC n . Assim para a função de autocorrelação da energia temos:

$$C(n) = \frac{\langle \delta U_i \delta U_{i+n} \rangle}{\langle \delta U^2 \rangle} \quad (3.21)$$

onde U_i é a energia da configuração i , U_{i+n} é a energia da configuração gerada após n ciclos de MC e $\langle \delta U_i \delta U_{i+n} \rangle = \langle U_i U_{i+n} \rangle - \langle U_i \rangle \langle U_{i+n} \rangle$.

Na prática calcula-se a função de autocorrelação para uma parte da cadeia de tamanho $l - n$, onde l é o tamanho da cadeia. Isso é feito para que se possa calcular o denominador da equação 3.21. Calcular a função de autocorrelação sem obter sua forma analítica torna-se então pouco útil. Devido a natureza markoviana dos pontos que geram a $C(t)$, a função de autocorrelação apresenta um decaimento exponencial do tipo [72]:

$$C(n) = \sum_i^k c_i e^{-n/\tau_i} \quad (3.22)$$

Quando $n = 0$, $C(n) = 1$, temos configurações 100% correlacionadas estatisticamente, por outro lado, quando $n \rightarrow \infty$, as configurações estão completamente descorrelacionadas. Em nossa simulação a função que melhor ajusta a função de autocorrelação

é dada por:

$$C(n) = c_1 e^{-n/\tau_1} + c_2 e^{-n/\tau_2} \quad (3.23)$$

Na figura 3.9 mostramos um exemplo de função de autocorrelação numa simulação e o melhor ajuste para a mesma.

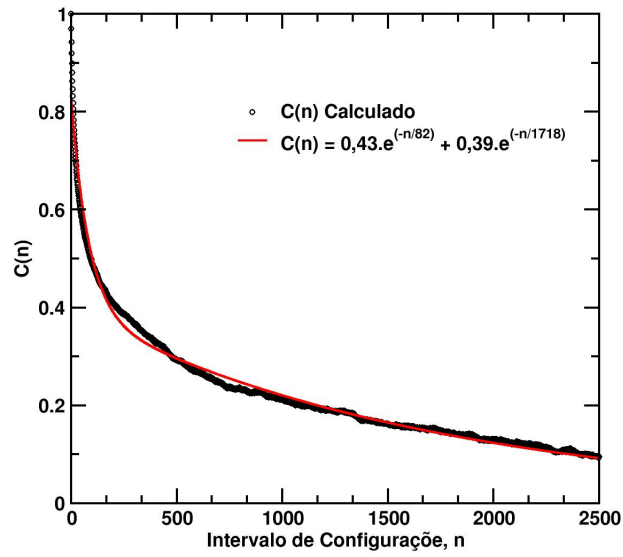


Figura 3.9: Função de autocorrelação da energia para uma simulação de furano em água.

Colisão de elétrons por moléculas em fase gasosa

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o estudo de colisões de elétrons de baixa energia com sistemas em fase gasosa, a saber: Molécula de tolueno e os três isômeros de xileno. Esses sistemas foram estudados em parceria com o grupo experimental do professor Murtadha Khakoo da Universidade de Fullerton, Califórnia, USA. Os resultados apresentados neste capítulo, deram origem a dois artigos publicados na *Physical Review A*, referências [77] e [78].

O composto aromático mais comumente encontrado na natureza é o benzeno. Sua estrutura usual é representada por um anel de seis átomos de carbono posicionados nos vértices de um hexágono regular, que inclui três ligações duplas alternadas entre os carbonos. Em cada um dos átomos de carbono é ligado um átomo de hidrogênio via uma ligação σ . Substituindo um destes átomos de hidrogênio por um grupo metil (CH_3) forma-se a molécula de tolueno(4.1). A adição do grupo metil ao benzeno quebra a degenerescência dos dois orbitais π de mais baixa energia, alterando a energia das ressonâncias [79], e aumentando a seção de choque[80] para o aprisionamento do elétron.

Ao substituir dois átomos de hidrogênio do benzeno por dois grupos metil, temos a formação da molécula de dimetil benzeno, comumente chamada de xileno. Se o grupo metil estiver nas posições 1 e 2 do anel aromático o composto recebe o nome de orto-xileno (o-xileno), se estiverem nas posições 1 e 3, é nomeado de meta-xileno (m-xileno), e por fim se o grupo metil estiver nas posições 1 e 4 temos o para-xileno (p-xileno). Os isômeros de xileno estão representados na figura 4.1.

O Benzeno possui uma série de estudos teóricos e experimentais com respeito a

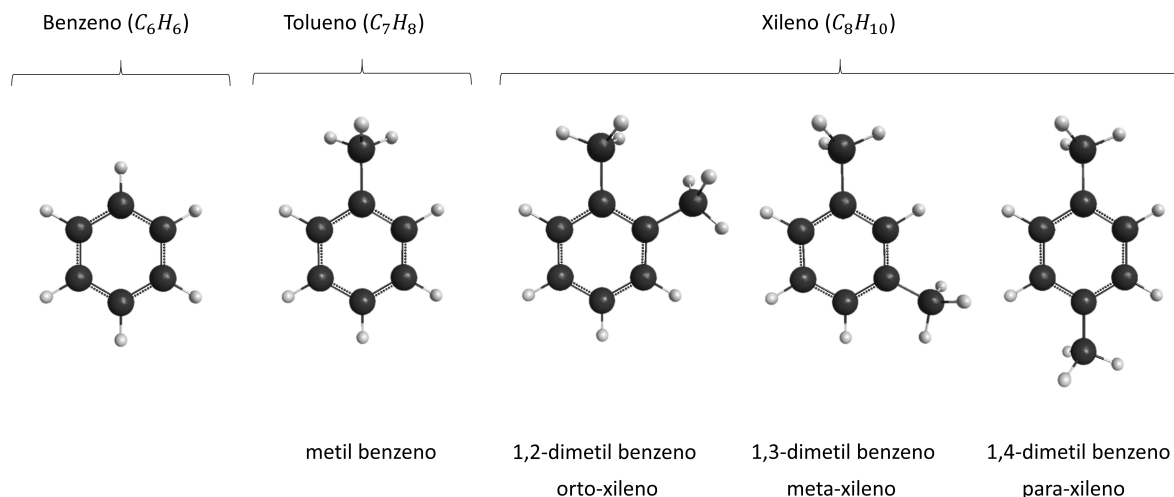


Figura 4.1: Representação esquemática das moléculas de benzeno, tolueno e os isômeros de xileno

interação de elétrons com esta molécula, em especial este sistema foi recentemente revisitado por nosso grupo de pesquisa [81]. Barbosa e Bettge reportaram que o benzeno possui um estado virtual, um mínimo de Ramsauer-Townsend em 0.8 eV e duas ressonâncias de forma do tipo π^* , sendo que a primeira está localizada em 1.8 eV (nas simetrias A_u e B_{1u}) e uma segunda em 4.9 eV (simetria B_{3g}). O benzeno, como dito anteriormente, possui os dois primeiros orbitais vazios degenerados em energia e são responsáveis pela formação da primeira ressonância π^* .

O Tolueno por sua vez não tem, na literatura, tantos estudos direcionados ao espectro de ressonâncias e a colisão de elétrons quanto o Benzeno. Kato *et. al.* apresentaram a seção de choque total experimental para o espalhamento de elétrons por moléculas de tolueno em uma faixa de energia de 0,4 até 1000eV [82] e também a seção de choque diferencial para o mesmo sistema em uma faixa de 1,5 até 200eV e em ângulos de 15° até 130°. Christophorou *et. al* [79] reportaram duas ressonâncias a baixa energia para o tolueno em 0,4 e 1,6eV (a faixa de energia do experimento foi de $\approx 0,5$ até 3eV). Mathur e Hasted [83] em medidas de transmissão eletrônica, observaram duas ressonâncias a baixa energia, a primeira em $1,27 \pm 0,03eV$ e a segunda em $4,9 \pm 0,1eV$.

Para os isômeros de xilenos há poucos estudos na literatura, tratando de sua intera-

ção com elétrons. Jordan e Burrow, utilizando espectroscopia de transmissão eletrônica [84], reportaram a afinidade eletrônica vertical para duas ressonâncias dos três isômeros. Jones e co-autores observaram experimentalmente a presença de um estado virtual para o para-xileno e para o difluorbenzeno [85].

Por comparar o espectro de ressonâncias e as seções de choque das moléculas de benzeno, tolueno e xileno, temos como objetivo analisar o efeito de metilação dos anéis aromáticos, como visto no capítulo 1, este efeito tem bastante relevância em meios biológicos, e a metilação do benzeno pode trazer informações relevantes para o estudo de sistemas mais complexos. Comparando também o espectro de ressonância dos isômeros de xileno esperamos encontrar informações relevantes sobre o efeito isômero e como a posição do grupo metil reflete na interação da molécula alvo com o elétron.

Na próxima seção o leitor vai encontrar os procedimentos computacionais utilizados para o cálculo das seções de choque das moléculas de tolueno e isômeros de xileno. Em seguida apresenta-se a decomposição por simetria da seção de choque integral (ICS) elástica, a seção de choque integral, a seção de choque de transferência de momento, e a seção de choque diferencial juntamente com os dados experimentais para os sistemas; Tolueno, o-xileno, m-xileno e p-xileno. Por fim é feita uma análise do efeito de metilação e do efeito isômero.

4.1 Procedimentos computacionais

A descrição do espalhamento para os quatro sistemas estudados neste capítulo foi realizada na geometria de equilíbrio do estado eletrônico fundamental da molécula neutra. Para a otimização da geometria dos sistemas aqui estudados, utilizamos o método DFT ¹, com o funcional híbrido Becke,3-parameter, Lee-Yang-Parr (B3LYP) e base aug-cc-pVDZ como implementado no pacote GAMESS. O funcional B3LYP é amplamente utilizado pela comunidade científica, por oferecer uma boa descrição de várias grandezas para uma variedade de sistemas, em particular é adequado para cálculos de otimização de geometria e curvas de energia potencial de estados fundamentais. Em seus respectivos estados fundamentais as moléculas de tolueno e m-xileno pertencem ao grupo pontual C_s , enquanto as moléculas de o-xileno e p-xileno pertencem ao grupo pontual C_{2v} .

Após obter a geometria de equilíbrio para cada sistema, o alvo foi descrito por meio do método de Hartree-Fock restrito, conforme descrito no apêndice A. Foram utilizados os pseudopotenciais de norma conservada de BHS [60] para substituir os núcleos e os elétrons de caroço dos átomos de carbono. Utilizamos ainda um conjunto de funções gaussianas-cartesianas geradas de acordo com [86]. A base utilizada para os átomos de carbono é uma base com seis funções do tipo s , cinco funções do tipo p e uma função do tipo d ($6s5p1d$), cujos expoentes são apresentados na tabela 4.1. Para o átomo de

¹do inglês *density functional theory*

hidrogênio utilizamos a base $4s/3s$ [87] com uma função adicional do tipo p com expoente de 0,75, conforme tabela 4.2 .

Tipo	Expoente Carbono
s	12,49628
s	2,470286
s	0,614028
s	0,184028
s	0,039982
s	0,013682
p	5,228869
p	1,592058
p	0,568612
p	0,210326
p	0,072250
d	0,126278

Tabela 4.1: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para o átomo de Carbono

Tipo	Expoente	Coeficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,01330	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000
p	0,750000	1,000000

Tabela 4.2: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para o átomo de Hidrogênio

Neste nível de cálculo obtivemos os momentos de dipolo permanente para os quatro sistemas conforme a tabela 4.3.

Molécula	Dipolo permanente (D)	
	presente cálculo	Experimental
Tolueno	0,381	0,375 ¹
o-xileno	0,63	0,45 ²
m-xileno	0,36	0,30 ²
p-xileno	0,06	0,02 ²

¹ Retirado da referência [88].

² Retirado da referência [89].

Tabela 4.3: Momento de dipolo obtido permanente da molécula de tolueno e xilenos obtidos teoricamente e experimentalmente.

Para representar os orbitais de partícula e de espalhamento na aproximação SEP

utilizamos os MVO ². Estes orbitais foram gerados no campo do cátion de carga +6.

Para a molécula de tolueno apresentamos os resultados na aproximação estático-troca (SE) e estático troca mais polarização (SEP), com acoplamento de spin singlete SEP(s) e singlete mais tripleto SEP(s+t). Para construir o espaço de configurações SEP, realizamos excitações simples de todos os orbitais ocupados para os 50 primeiros MVO's obtendo 20516 configurações (10406 na simetria A' e 9789 na simetria A'').

Já para os isômeros de xileno apresentamos os resultados somente na aproximação SEP (singlete + tripleto), uma vez que este nível de cálculo descreve bem as ressonâncias do benzeno[81], tolueno[77] e isômeros de clorofenol [90]. Para esses sistemas construímos o espaço de configurações com excitações simples de todos os orbitais ocupados para os 40 MVO's de mais baixa energia. Com este procedimento obtivemos 21751 configurações para o-xileno e p-xileno, sendo 5600 para simetria A_1 , 5378 para a simetria A_2 , 4430 para B_1 e 5574 para a simetria B_2 . Para o m-xileno, usando o mesmo critério, obtivemos 20832 configurações, 10790 na A' e 10042 na A'' .

4.2 Tolueno

Na figura 4.2 apresenta-se a decomposição da seção de choque nas representações irredutíveis do grupo pontual C_s . Ao calcular a amplitude de espalhamento como demonstrado pela equação 2.30, podemos selecionar somente os estados $|\chi_\mu\rangle$ pertencentes a mesma representação irredutível. Isso significa que por consequência, podemos calcular a seção de choque integral para cada uma das representações irredutíveis do grupo pontual da qual a molécula alvo pertence. Ao fazer isso podemos caracterizar os estados ressonantes de acordo com as operações de simetria de cada representação. Outra vantagem é que podemos tratar as simetrias de forma diferente.

No método SMC, como não há correlação do alvo, em alguns casos ao incluir efeitos de polarização é possível que ocorra a supercorrelação de uma ressonância, isto significa que a ressonância acaba por virar um estado ligado. Para evitar este tipo de problema em geral para as simetrias ressonantes utilizamos, nas excitações virtuais acoplamento somente do tipo singlete, enquanto para as demais simetrias, podemos considerar acoplamento de spin singlete e tripleto.

Outro exemplo onde se faz necessário o tratamento diferenciado para diferentes simetrias é o tratamento da terceira ressonância π^* de sistemas derivados do benzeno. Nenner e Schulz [91] mostraram que a terceira ressonância destes derivados apresentam um caráter misto de ressonância de forma e caroço excitado, devido a presença de estados tripleto de baixa energia. Winstead e Mckoy [92] mostraram que para descrever essa ressonância corretamente é necessário a inclusão de excitações virtuais do alvo com acoplamento do tipo tripleto. Assim as demais simetrias podem ser tratadas apenas com

²do inglês *modified virtual orbitals*

excitações virtuais com acoplamento de spin singlete para evitar a supercorrelação das demais ressonâncias.

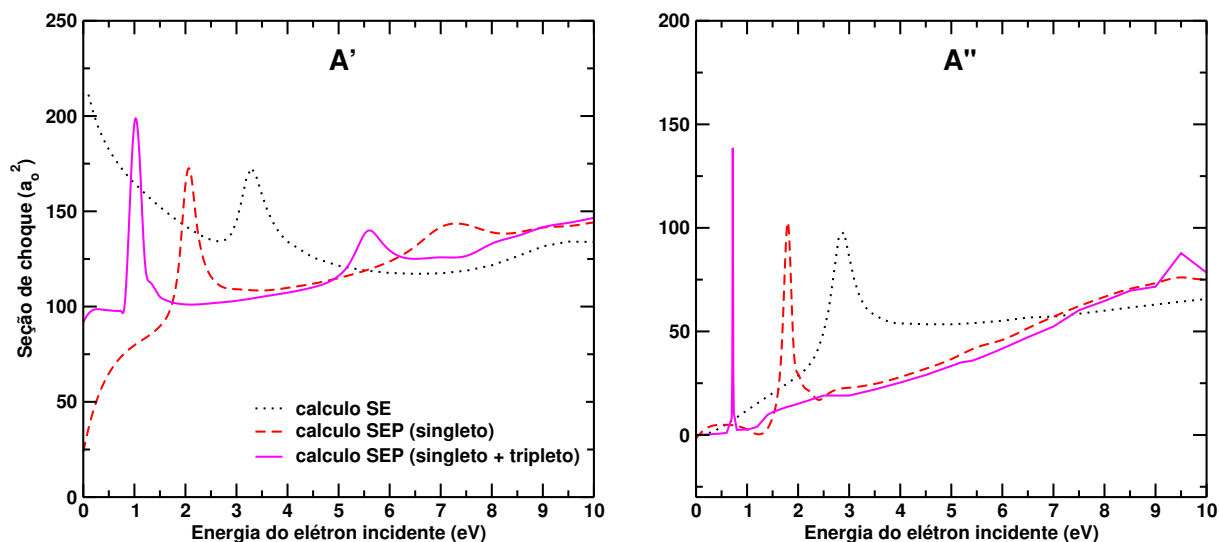


Figura 4.2: Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_s , do qual a molécula de tolueno pertence.

Para o cálculo SE, observamos uma estrutura bem pronunciada na seção de choque da simetria A'' centrada em 3,0 eV. Para a simetria A' também é observado uma estrutura bem pronunciada centrada em 3,3 eV e um ombro largo em 9,5 eV. Estas três estruturas estão relacionadas com as três ressonâncias π^* esperadas para o tolueno. Lembrando que o Benzeno possui duas ressonâncias de forma π^* , mas como a adição do grupo metil quebra a degenerescência dos dois orbitais vazios de mais baixa energia do benzeno, já era possível prever o aparecimento de duas ressonâncias de forma π^* em baixa energia e uma terceira em mais alta energia.

O cálculo SEP (singlete) nos mostra que ao incluir efeitos de polarização as ressonâncias descem em energia (estabilizam-se), como explicado no capítulo 2. Neste nível de cálculo a primeira ressonância está centrada em 1,8 eV. As duas ressonâncias da simetria A' encontram-se em 2,1 e 7,5 eV respectivamente, neste nível de aproximação.

Como colocado anteriormente para descrever a terceira ressonância do tolueno, realizamos cálculos de espalhamento na aproximação SEP(singlete+tripleto). Neste nível de cálculo as ressonâncias estão situadas em 0,7, 1,0 e 5,5 eV. Na tabela 4.4 mostramos as posições das três ressonâncias π^* do tolueno juntamente com as posições experimentais.

Quando comparamos os resultados experimentais com os resultados teóricos, po-

	SMC			ref [83]	ref [79]	ref [82]
	SE	SEP(s)	SEP(s+t)			
π_1^*	3,0	1,8	0,7	0,4	—	—
π_2^*	3,3	2,1	1,0	1,6	1,27	1,11
π_3^*	9,5	7,5	5,5	—	4,9	4,88

Tabela 4.4: Valores de posição das três ressonâncias π^* para molécula de tolueno. As energias estão em eV

demos observar que o cálculo SEP(s+t) tem o melhor acordo com os demais resultados.

A classificação quanto ao tipo π^* destas três ressonâncias, pode ser obtida observando os orbitais virtuais obtidos em cálculos de estrutura eletrônica da molécula alvo. Neste caso realizamos cálculos para obtenção das energias dos orbitais em nível HF/6-31G(d) como implementado no pacote GAMESS. Os três primeiros orbitais desocupados para a molécula de tolueno, são mostrados na figura 4.3

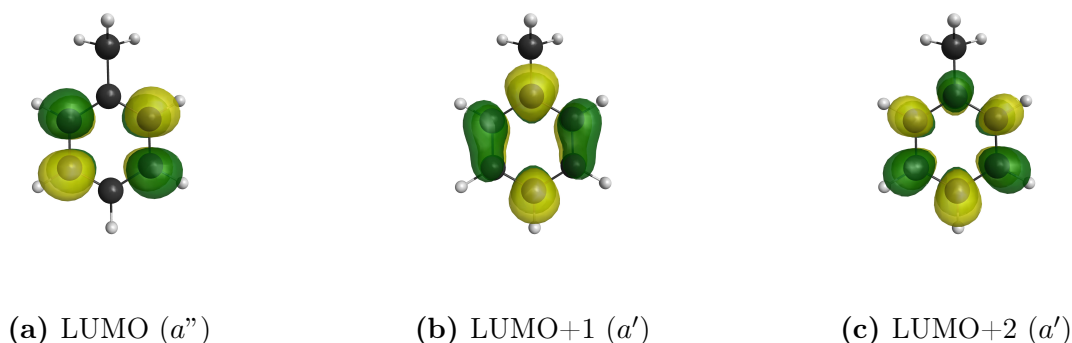


Figura 4.3: Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.

Estes orbitais moleculares são originados pela combinação linear dos orbitais atômicos. O LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 tem maior contribuição dos orbitais do tipo p dos átomos de carbono do anel aromático. Estes orbitais tem praticamente o mesmo formato que os três primeiros orbitais do benzeno, com a diferença que os dois primeiros orbitais são degenerados em energia no benzeno.

A figura 4.2 apresenta a seção de choque integral com a correção do potencial de longo alcance (procedimento born-clousure). Nota-se que para baixas energias ($< 1\text{eV}$) a seção de choque sobe, característico de moléculas polares. A figura 4.2 também traz a seção de choque de transferência de momento juntamente com os dados experimentais.

Tanto para a ICS quanto para a MTCS, temos um acordo razoável entre os dados experimentais e os cálculos teóricos. Para a ICS com exceção de 8,5 eV, o cálculo teórico esta dentro da barra de erro dos dados experimentais para energias superiores a 5,0 eV. Para valores abaixo de 5,0 eV os dados experimentais estão um pouco acima do cálculo teórico. O mesmo pode ser observado para a MTCS.

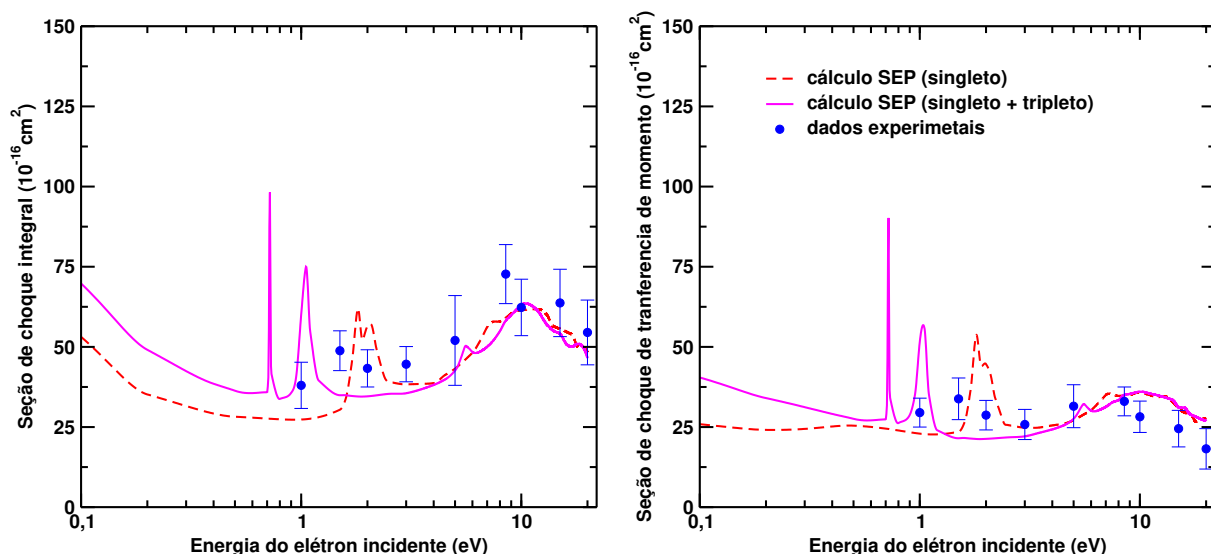


Figura 4.4: Pannel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de tolueno juntamente com dados experimentais da referência [77]. Pannel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de tolueno juntamente com dados experimentais da referência [77].

Na figura 4.5 apresentamos a seção de choque diferencial teórica e a comparamos com os dados experimentais para energias de 1,0 a 20,0 eV. Para todas as energias do elétron incidente em que apresentamos as respectivas DCS, é possível notar que para baixo ângulo há um aumento significativo da seção de choque. Essa é a assinatura angular de moléculas com dipolo elétrico. Este efeito é tão mais significativo quanto menor a energia for.

Para as energias superiores a 3,0 eV a DCS tanto para o cálculo SEP(s) quanto para o cálculo SEP(s+t) são praticamente idênticos. A diferença entre os dois cálculos teóricos é significativo para as energias de 1,0 e 1,5 eV. Isso é justificado pela diferença em relação a posição das duas ressonâncias de mais baixa energia com relação aos cálculos apresentados.

Tanto para a energia de 1,0 eV quanto para 1,5 eV os dados experimentais estão em melhor acordo com os cálculos SEP(s), isso não significa necessariamente, que este nível de cálculo descreve melhor o espectro de ressonância da molécula. O fato dos cálculos SEP(s) estarem em melhor acordo com os dados experimentais, pode ser justificados pelo fato de que nestas energias estamos fora da região da ressonância. Para as demais energias o acordo entre os cálculos teóricos e os dados experimentais são bastante satisfatórios.

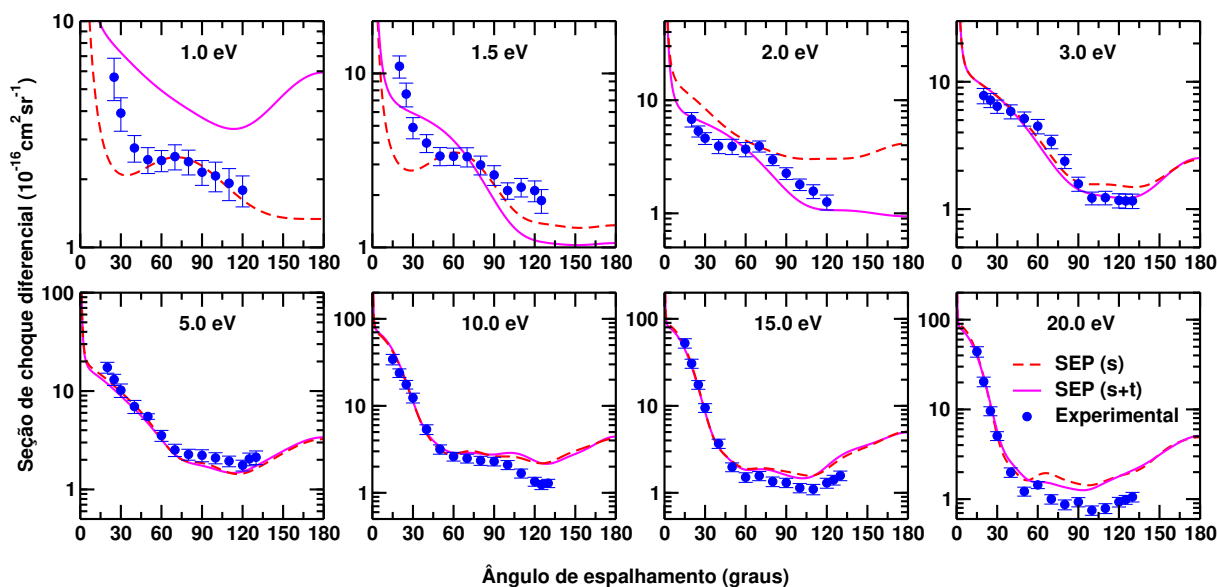


Figura 4.5: Seção de choque diferencial da molécula de tolueno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [77]

4.3 Isômeros de Xileno

4.3.1 o-Xileno

A figura 4.6 apresenta a decomposição por simetria da seção de choque integral para a isômero o-xileno na aproximação SEP(s+t) no grupo pontual C_{2v} . Para todos os xilenos, será mostrado somente os resultados na aproximação SEP(s+t), uma vez que para o tolueno, foi o cálculo que melhor descreveu o sistema. Como esperado, podemos observar a formação de três ressonâncias de forma do tipo π^* . A primeira, na simetria B_1 está localizada em 1,10 eV. A segunda ressonância está na simetria A_2 centrada em 1,15 eV e a terceira, também na simetria A_2 localizada em 5,7 eV.

As duas primeiras ressonâncias π^* estão muito próximas em energia, apenas 0,05 eV de diferença, o que pode ser difícil de distingui-las em experimentos de espalhamento. Os orbitais responsáveis pela captura do elétron e formação das três ressonância são mostrados na figura 4.7

Os orbitais da figura 4.7 foram obtidos da mesma maneira do que para o tolueno. Nota-se que a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo metil, não altera significativamente os orbitais moleculares responsáveis pela formação das ressonâncias. Isso ocorre, pois estes orbitais moleculares são oriundos dos átomos de carbono do anel aromático. que se mantem preservado, mesmo com a adição do grupo metil. Na figura 4.7

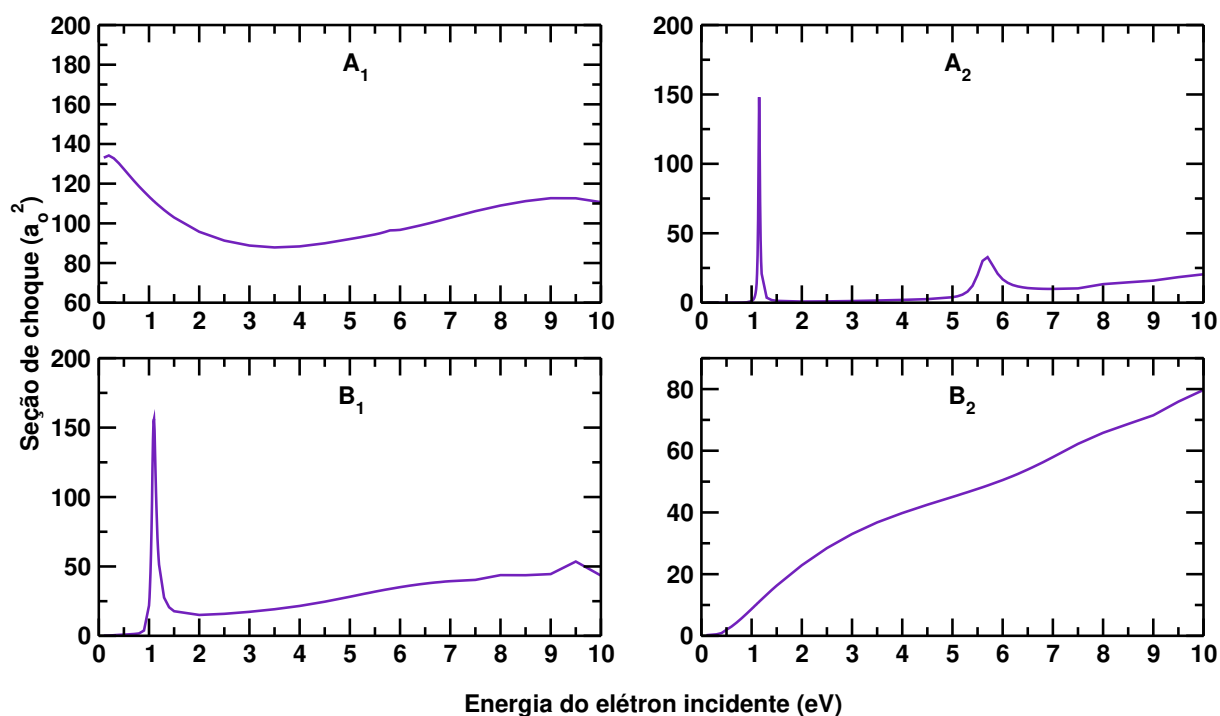


Figura 4.6: Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , do qual a molécula de o-xileno pertence.

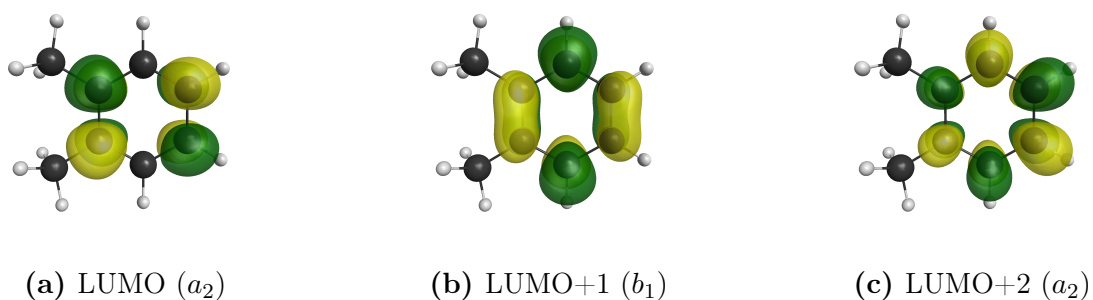


Figura 4.7: Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.

a molécula foi rotacionada para deixar os orbitais na mesma orientação dos orbitais do tolueno. É possível notar pequenas distorções nos três orbitais devido à adição do grupo metil.

Na figura 4.8 mostramos a ICS e a MTCS para o isômero o-xileno, juntamente com os dados experimentais. Tanto para ICS quanto para MTCS os dados experimentais estão muito acima dos cálculos teóricos. A diferença é de quase 30% para a ICS. Apesar desta enorme discrepância, os resultados são qualitativamente satisfatórios, pois apresentam o

mesmo comportamento, tanto para a ICS quanto para a MTCS.

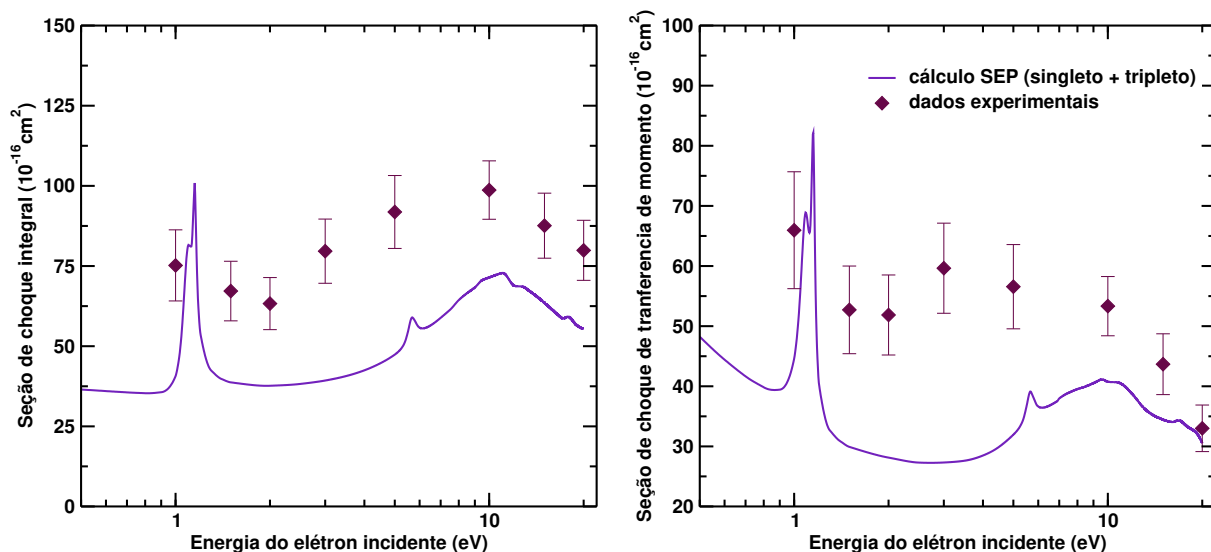


Figura 4.8: Painel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de o-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78]. Painel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de o-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].

É importante ressaltar aqui que os dados experimentais apresentados na figura 4.8 são obtidos com o cálculo da área abaixo da curva da DCS para cada valor de energia. Acontece que para fazer a integral da DCS, o experimental deve fazer uma extrapolação dos resultados da DCS para baixos e altos ângulos. Problemas na extrapolação dos dados podem gerar valores de ICS e MTCS maiores que os reais.

As seções de choque diferencial calculada e experimental são apresentada na figura 4.9. Para a energia de 1 eV os dados experimentais não concordam com o cálculo teórico. Enquanto a DCS experimental apresenta dois mínimos bem pronunciados em 50° e 120° , os cálculos teóricos revelam a presença de um único mínimo em aproximadamente 120° . Para 1,5 e 2,0 eV de energia do elétron incidente começamos a ter um acordo qualitativo entre as DCS, em particular temos um bom acordo quantitativo para ângulos inferiores a 60° .

É possível perceber que para as energias de 3,0 e 5,0 eV as DCS apresentam um bom acordo qualitativo, sendo que a DCS experimental esta acima do cálculo experimental o que pode justificar a diferença observada na ICS e na MTCS.

Para todas as energias do elétron incidente superiores a 10 eV o cálculo teórico tem um excelente acordo com os dados experimentais. Isso corrobora com a hipótese de que

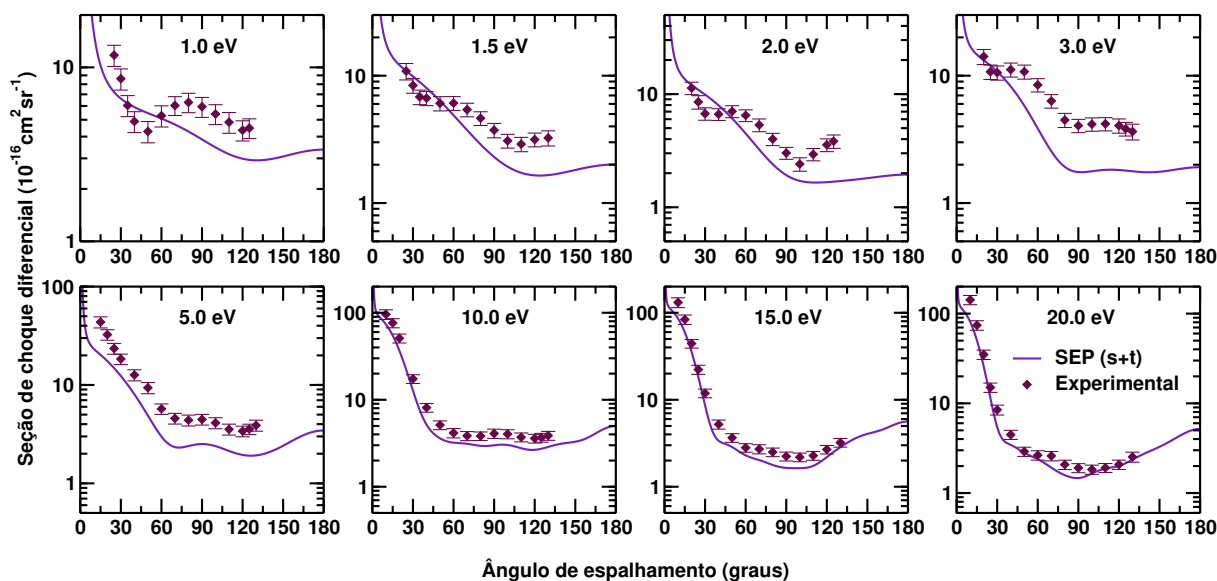


Figura 4.9: Seção de choque diferencial da molécula de o-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78].

a diferença entre a o cálculo teórico, e os dados experimentais na ICS, são resultado da extrapolação dos dados experimentais.

4.3.2 m-Xileno

Para o m-xileno, apresentamos na figura 4.10 a decomposição da seção de choque diferencial para as representações irredutíveis do grupo pontual C_s da qual o isômero pertence. É possível observar que as três ressonâncias π^* encontram-se na simetria A'' . As duas primeiras ressonâncias π^* estão muito próximas em energia sendo que a primeira esta centrada em 1,00 eV e a segunda em 1,10 eV. A terceira ressonância π^* ocorre para 5,7 eV.

Da mesma forma que fizemos para o tolueno e para o o-xileno, investigamos os orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias. Estes orbitais foram obtidos da mesma forma que para o o-xileno e estão representados na figura 4.11.

Diferentemente do tolueno e do o-xileno, as três ressonâncias se encontram na mesma representação irredutível (A''). Da mesma forma, os orbitais responsáveis por estas também são todos da mesma representação irredutível.

Assim como para o o-xileno apresentamos a seção de choque diferencial integral e de transferência de momento do m-xileno. Comparamos os cálculos teóricos com os dados experimentais. Para a ICS temos um bom acordo com os dados experimentais para

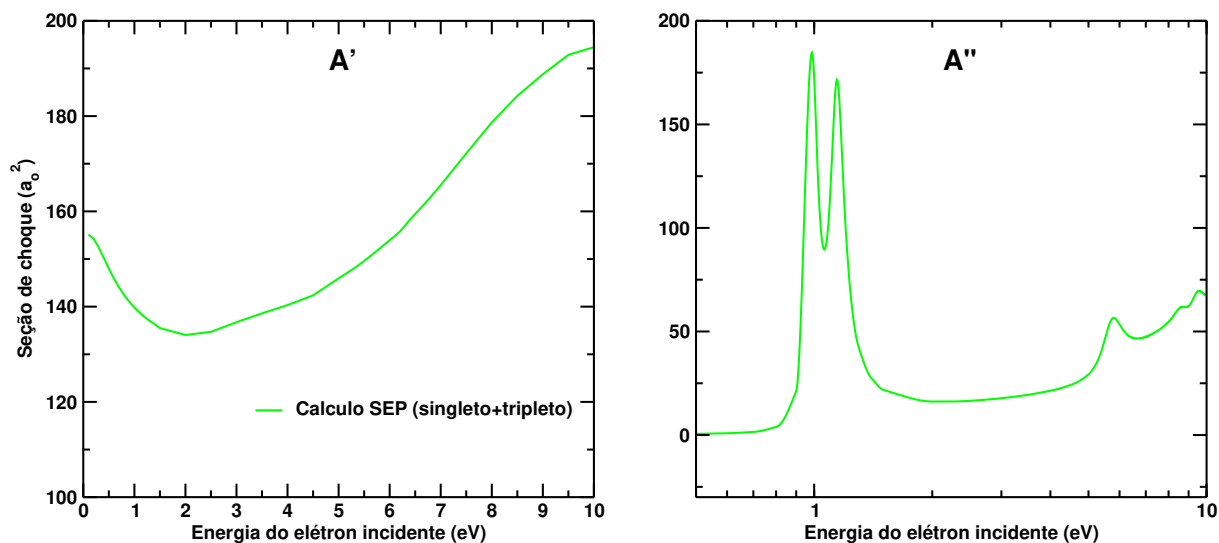


Figura 4.10: Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_s , do qual a molécula de m-xileno pertence.

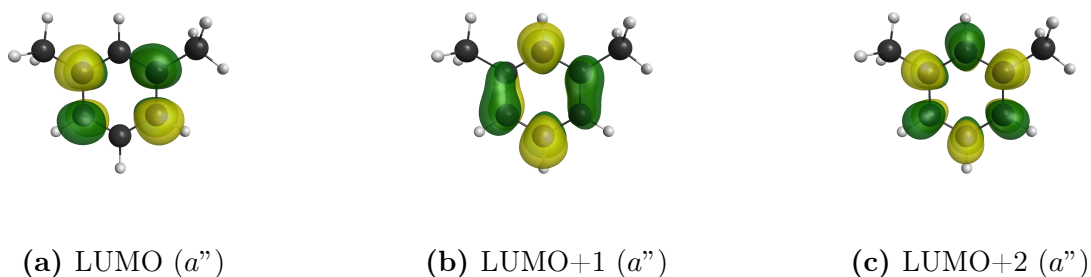


Figura 4.11: Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.

1,0 e 1,5 eV de energia do elétron incidente. Apesar de manter a tendência dos dados experimentais, os cálculos teóricos estão bem abaixo dos mesmos. Surpreendentemente, para a MTCS os cálculos estão em excelente acordo com os dados experimentais para as energias de 10 e 15 eV.

Para a energia de 1,0 eV a DCS a seção de choque teórica apresenta um único mínimo para o ângulo de 120° , já para os dados experimentais observamos dois mínimos, o primeiro para 50° e o segundo em 120° . Isso indica que há uma maior contribuições de ondas parciais com $l = 2$ para esta energia.

Em 1,5 eV de energia do elétron incidente os cálculos teóricos acordam quantitativamente para ângulos de até 50° , a partir deste valor o acordo passa a ser quantitativo. Tanto para 2,0 eV, quanto para 3,0 eV, temos um bom acordo com os dados experimen-

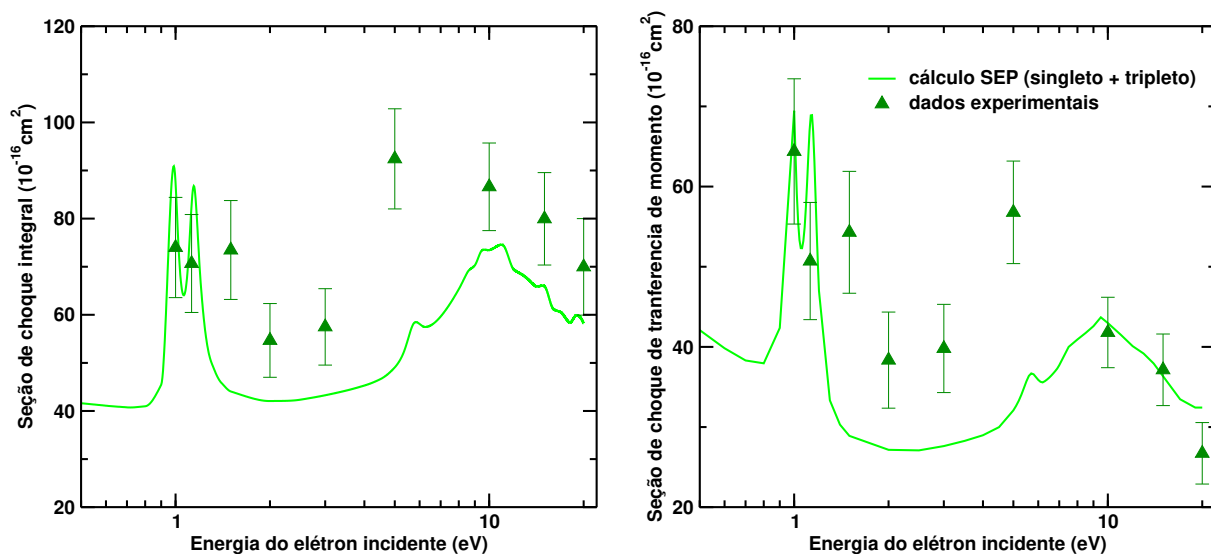


Figura 4.12: Pannel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de m-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78]. Pannel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de m-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].

tais. Tanto os cálculos quanto os dados experimentais revelam um ponto de inflexão em torno de 30° , que é gerado potencial de longo alcance do dipolo permanente da molécula.

Para as energias superiores a 5,0 eV temos um excelente acordo entre dados experimentais e cálculos teóricos. Novamente este acordo não se reflete na ICS e na MTCS.

4.3.3 p-Xileno

Assim como o o-xileno o p-xileno pertence ao grupo pontual C_{2v} . A diferença aqui é que para o p-xileno as ressonâncias aparecem em simetrias distintas. A primeira π^* está centrada em 0,78 eV e pertence a representação irredutível A_2 , como mostrado na figura 4.14. Dentre os três isômeros esta é a ressonância de mais baixa energia.

A segunda ressonância ocorre em 1.23 eV para energia do elétron incidente e pertence a simetria A_1 . A terceira ressonância, assim como para o m-xileno esta centrada em 5.9 eV, ocorrendo para a simetria B_2 . Os orbitais responsáveis pela captura do elétron são mostrados na figura 4.15

Como os outros isômeros, a diferença entre os dados experimentais de ICS e MTCS e os cálculos teóricos são grandes, e a explicação também é a mesma dos demais isômeros.

É possível observar na figura 4.16 que, diferentemente dos demais isômeros, para energias abaixo de 0,5 eV a seção de choque integral não sobre com os demais. Isso é

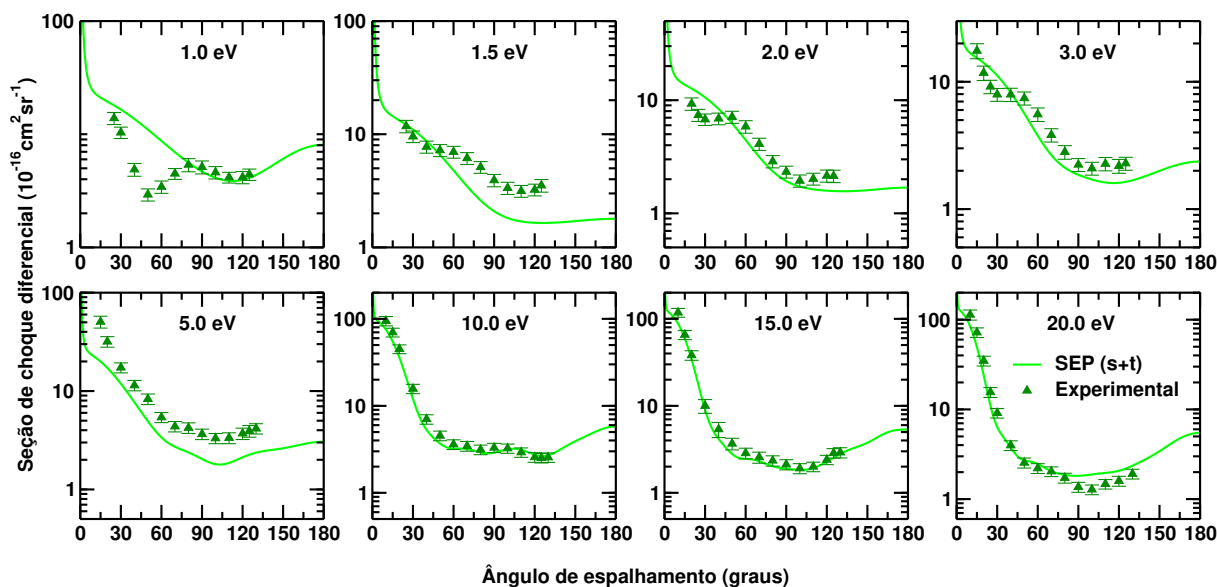


Figura 4.13: Seção de choque diferencial da molécula de m-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78]

explicado pelo baixíssimo momento de dipolo permanente do p-xileno.

Como para os demais isômeros os dados experimentais de ICS e MTCS são cerca de 30% superiores aos cálculos teóricos. Apesar da diferença em magnitude das seções de choque temos um bom acordo quantitativo entre experimento e cálculo teórico.

Assim como para os demais isômeros, a maior diferença entre os cálculos teóricos e os resultados experimentais ocorrem para 1,0 e 1,5 eV de energia do elétron incidente. Particularmente para 1,0 eV a discrepância entre os resultados é maior do que para energias mais altas. Em 1,0 eV os dados experimentais indicam um mínimo da DCS em 20°, sendo que para ângulos superiores a 50° a DCS é praticamente constante, indicando que há igual probabilidade do elétron ser retro espalhado e espalhado frontalmente. De 2,0 à 10,0 eV os cálculos teóricos subestimam a seção de choque diferencial experimental, contudo mantêm bom acordo quantitativo. A exemplo dos demais isômeros, para as energias de 15 e 20 eV existe um bom acordo entre as medidas experimentais e os cálculos experimentais.

4.4 Efeito de metilação e efeito isômero

O efeito de metilação é um caso particular do efeito substitucional, onde substitui-se um átomo ou um grupo funcional de uma molécula por outro. Em particular estamos

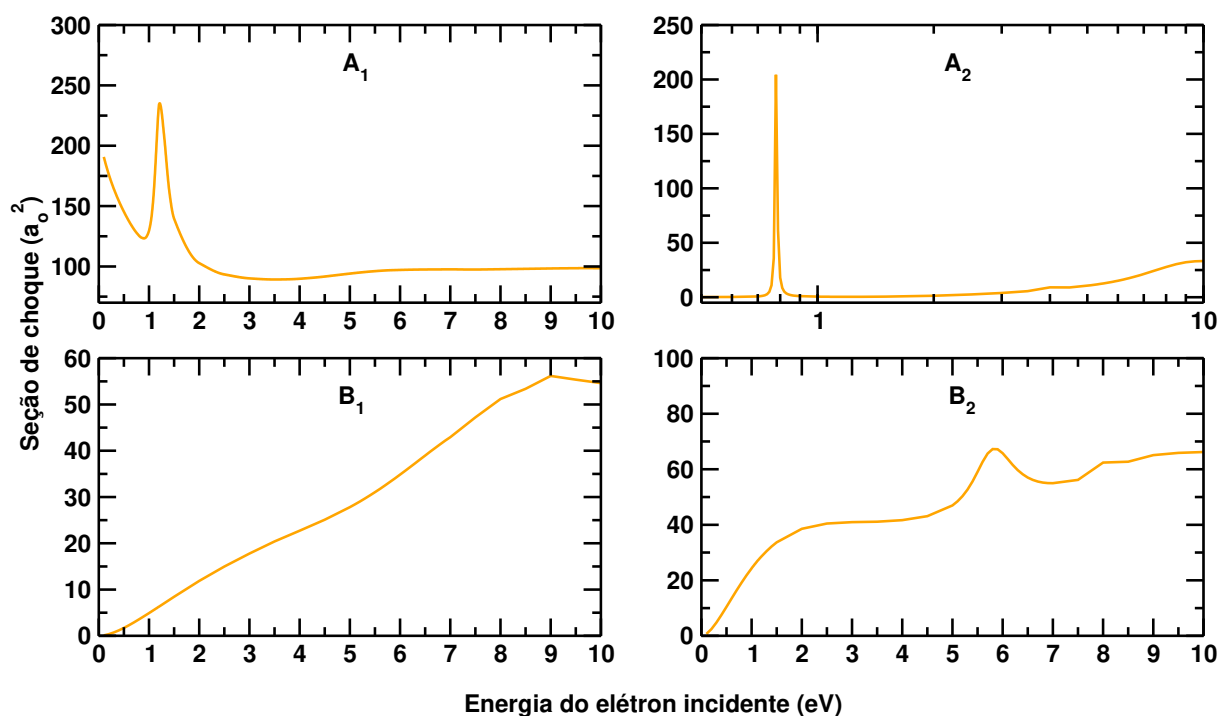


Figura 4.14: Decomposição da seção de choque integral nas representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} , do qual a molécula de p-xileno pertence.

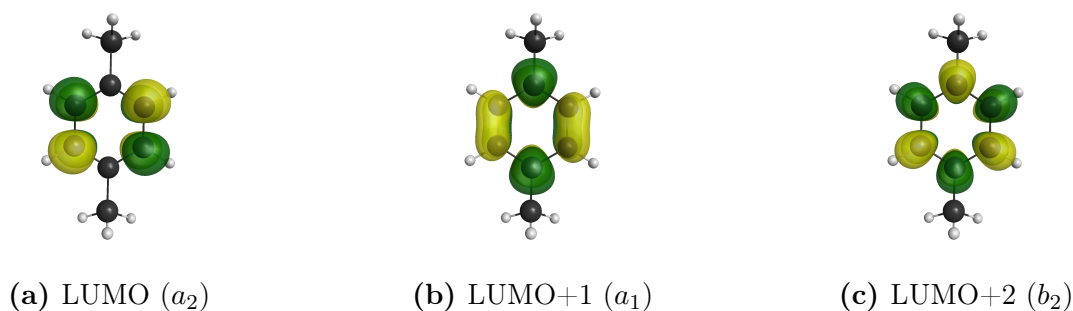


Figura 4.15: Orbitais obtidos em cálculo de estrutura eletrônica MP2/6-31G(d). Para cada orbital indica-se entre parêntesis a simetria do mesmo.

interessados em analisar as diferenças da seção de choque integral ao substituir um átomo de hidrogênio por um grupo metil em um anel aromático, neste caso o benzeno.

A primeira diferença significativa entre as três moléculas selecionadas (Benzeno, tolueno e p-xileno) é a magnitude da ICS para energias superiores a 8 eV. Como mostrado na figura 4.18, para energia de 10 eV seção de choque integral apresenta um acréscimo de aproximadamente $13 a_0^2$ ao adicionar um metil ao benzeno e aproximadamente $9 a_0^2$ ao adicionar um metil ao tolueno. Uma outra forma de interpretar este resultado é

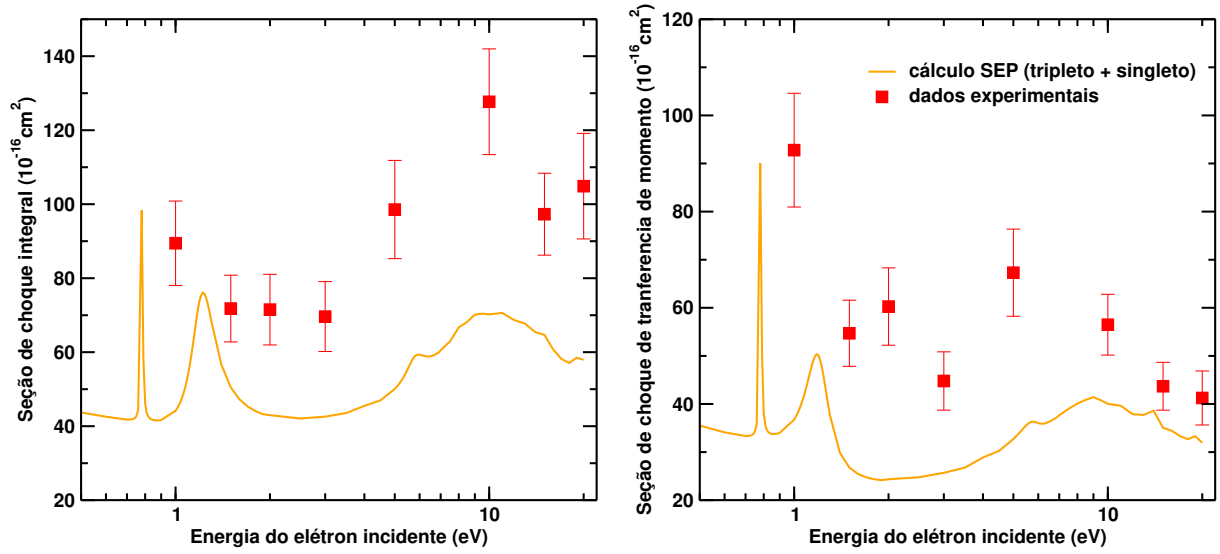


Figura 4.16: Pannel esquerdo: Seção de choque integral da molécula de p-xileno juntamente com dados experimentais da referência [1]. Pannel direito: Seção de choque de transferência de momento da molécula de p-xileno juntamente com dados experimentais da referência [78].

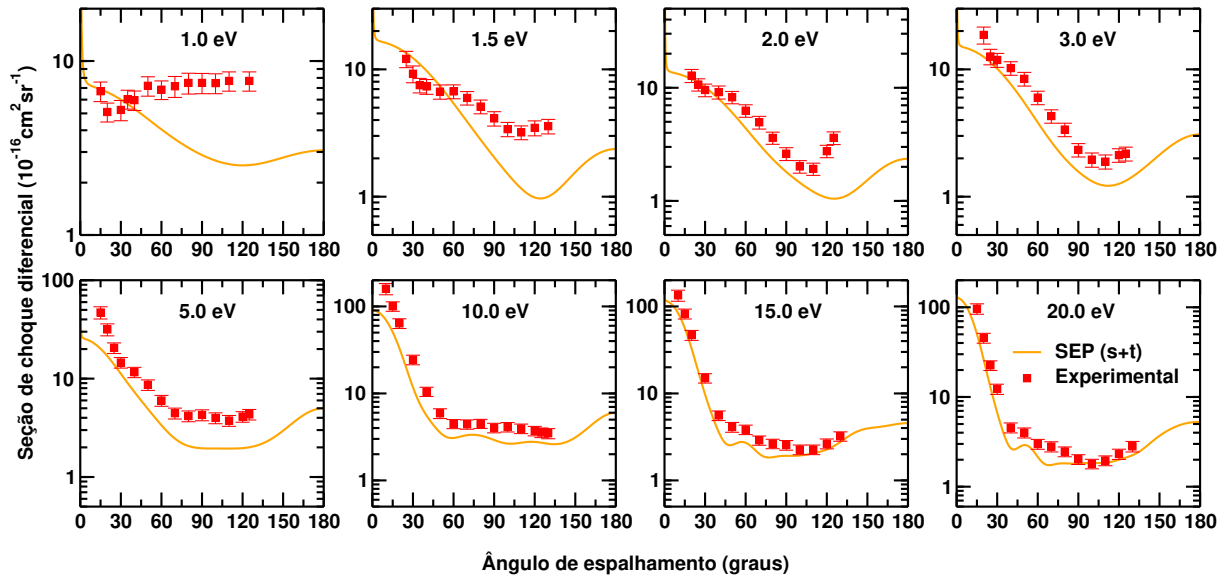


Figura 4.17: Seção de choque diferencial da molécula de p-xileno para algumas energias selecionadas, juntamente com os dados experimentais da referência [78].

de que substituição de um hidrogênio por um grupo metil representa um aumento de aproximadamente 20% na seção de choque do anel aromático para energias superiores a 8 eV.

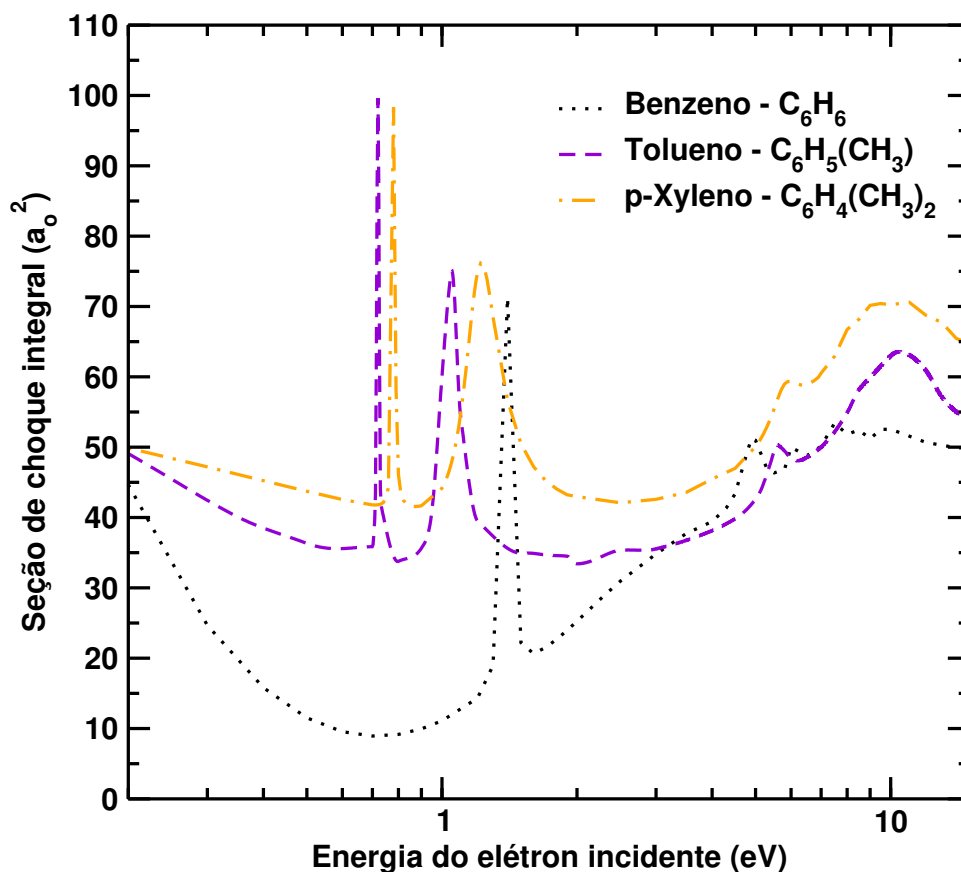


Figura 4.18: Seção de choque integral elástica para as moléculas de benzeno (linha preta pontilhada), tolueno (linha magenta tracejada) e para-Xileno (linha laranja ponto-traço)

Para energias mais baixas (< 8 eV), a principal diferença é referente a formação de ressonâncias. Enquanto o benzeno apresenta uma única ressonância em torno de 1,4 eV a adição de um grupo metil quebra a degenerescência do LUMO e do LUMO+1 do benzeno dando origem a a formação de duas ressonâncias π^* . Comparando a posição das duas primeiras ressonâncias π^* do tolueno e do p-xileno podemos afirmar que a adição do grupo metil passa agora a desestabilizar³ as duas ressonâncias.

Para energias inferiores a 0,8 eV temos que as três moléculas apresentam uma subida da seção de choque integral em direção a baixas energias, contudo a origem desta subida é diferente. Para as moléculas de tolueno e p-xileno a subida é ocasionada pelo

³entende-se como desestabilização de uma ressonância quando a mesma, por algum motivo, ocorre em energias superiores ao caso inicial

momento de dipolo permanente das moléculas. O p-xileno apresenta uma subida muito suave quando compara ao tolueno, isso é devido ao dipolo muito menor que esta molécula apresenta quando comparada ao tolueno. Para o Benzeno a subida é muito mais intensa e é devido a um estado virtual, fenômeno este que não ocorre para as moléculas metiladas. Uma ultima consideração é um mínimo de Ramsauer-Townsend presente na molécula de benzeno que não aparece em seus derivados metilados.

Comparando os três isômeros de xileno, buscamos observar as diferenças da seção de choque integral a baixas energias. Em geral para médias e altas energias (>20 eV) o elétron incidente não "enxerga" as diferenças estruturais de isômeros, e apresenta uma seção de choque muito semelhante nesta faixa de energia. Em contra partida, para baixas energias o elétron é espalhado de forma diferente por isômeros da molécula alvo. No caso dos isômeros de xileno a principal esta nas ressonâncias, mais especificamente nas duas primeiras ressonâncias de forma π^* .

A figura 4.19 mostra a seção de choque para cada simetria ressonante de cada um dos três isômeros. A primeira diferença evidente é que cada ressonância ocorre para simetrias distintas em cada isômero. Para o o-xileno a primeira e a terceira ressonâncias ocorrem para a simetria A_2 , enquanto a segunda pertence a simetria B_1 . O m-xileno tem as três ressonâncias na mesma representação irredutível A'' .

A tabela 4.5 mostra aposição de cada ressonância juntamente com a largura a meia altura⁴ da ressonância.

	π_1^*	π_2^*	π_3^*
o-xileno	1,10 (0,10)	1,15 (0,04)	5,7 (0,36)
m-xileno	1,00 (0,15)	1,10 (0,13)	5,7 (1,15)
p-xileno	0,78 (0,01)	1,23 (0,21)	5,9 (0,97)

Tabela 4.5: Posição de cada ressonância π^* juntamente com a largura a meia altura da mesma. Tanto as posições quanto a largura das ressonâncias esta em elétron-volt(eV)

Apesar das posições das ressonâncias serem muito próximas em energia, variando em apenas alguns eV⁵ a diferença em largura é bastante significativa. Isso reflete em tempos de vida distintos para os estados dos ânions formados pela colisão de elétrons.

Para os isômeros do clorofenol[90], verificou-se que as ressonâncias ressonâncias dos isômeros meta-, para- e orto-clorofenol, apesar de muito próximo em energia possuem também diferentes larguras, e por consequência os ânions formados apresentam diferentes tempos de vida. O clorofenol é obtido a partir do benzeno com a substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de cloro e pela substituição de um segundo átomo de hidrogênio por um grupo OH. Em particular para o caso do clorofenol os substituintes (OH e Cl) possuem eletronegatividades distintas em diferentes posições do anel aromático,

⁴A largura a meia altura de cada ressonância foi obtido através do *fitting* de uma lorentziana

⁵centi elétron-Volt

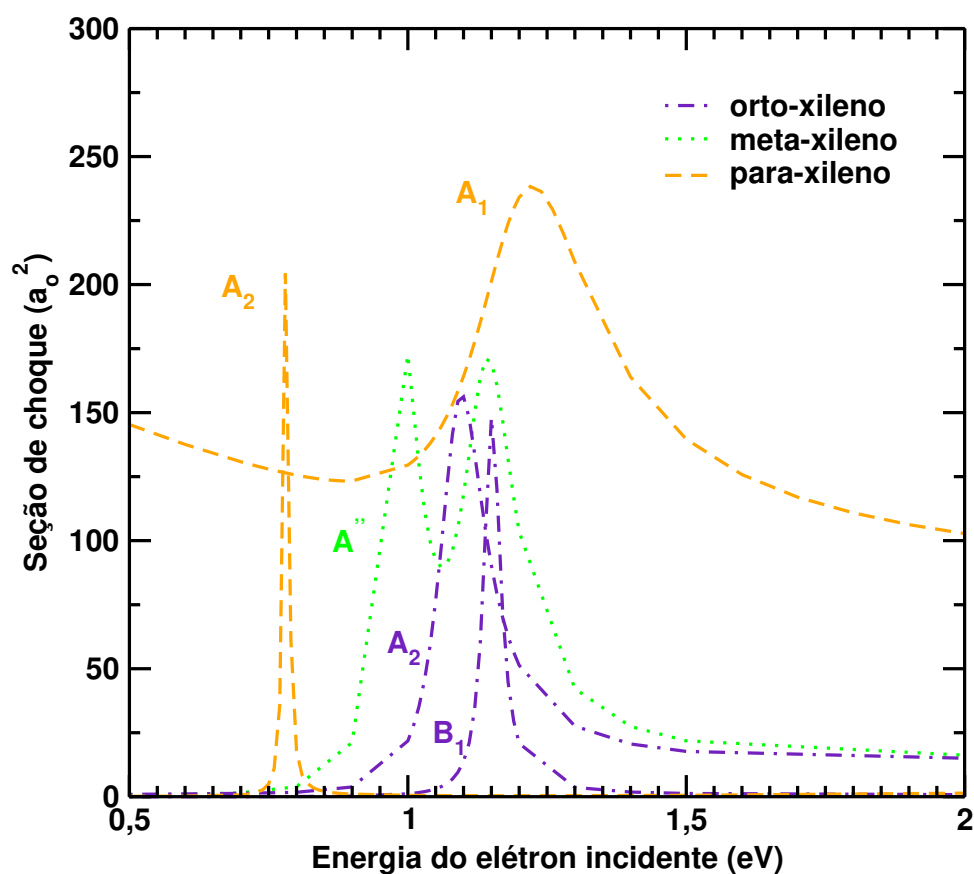


Figura 4.19: Simetrias ressonantes dos isômeros xileno

pode distorcer e alterar as energias dos orbitais vazios responsáveis pela captura do elétron incidente. Mostramos aqui que com substituintes de mesma eletronegatividade (grupo metil), temos o mesmo efeito. Desta forma a posição do grupo substituinte no anel é capaz de alterar bruscamente os tempos de vida dos ânions formados na colisão de elétrons de baixa energia.

Colisão de elétrons por sistemas em fase líquida

Uma das principais dificuldades ao estudar a colisão de elétrons por sistemas em fase líquida é a descrição do alvo. Em geral estudam-se os sistemas chamados microssolvatados, onde a molécula de interesse (soluto) está rodeada por algumas poucas moléculas de água. Para métodos *ab initio*, como o método SMC, descrever o soluto em *bulk* pode ser computacionalmente proibitivo. Neste sentido a mistura de uma descrição clássica do soluto em meio aquoso e uma descrição quântica do sistema microssolvatado pode ser conveniente na descrição de tais problemas. Esta abordagem já foi utilizada para os problemas de espalhamento com o método SMC, contudo ainda não há um método de amostragem dos sistemas microssolvatados adequado para abordar o problema de espalhamento de elétrons por sistemas em meio aquoso. Para o ácido fórmico[93] e formaldeído [94] as configurações utilizadas nos cálculos de espalhamento foram selecionadas de forma arbitrárias a partir de configurações geradas em simulações clássicas.

Desta forma, desenvolvemos um protocolo para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas em meio aquoso, que tem como diferencial, um método de amostragem e sistemas microssolvatados que representem a molécula alvo em *bulk* nos cálculos de espalhamento. Neste capítulo além de apresentar os passos e desenvolvimento deste protocolo, apresentamos a aplicação do mesmo para o estudo das moléculas de durano. Optamos pela molécula de furano como nosso *toy model* por já ter sido bem estudada em fase gasosa pelo método SMC [46–48]. Além do mais possui duas ressonâncias de forma π^* e uma ressonância σ^* .

5.1 Protocolo para estudo de espalhamento de elétrons por moléculas em meio aquoso.

O objetivo aqui é selecionar configurações, com poucas moléculas de água ao redor do soluto para que possamos realizar cálculos de espalhamento pelo sistema de interesse (soluto). Dividimos este processo em três etapas principais, a saber: Simulação do líquido, seleção de configurações e cálculos de espalhamento. Para a seleção de configurações selecionamos as configurações estatisticamente descorrelacionadas, aplicamos critérios para a formação de ligações de hidrogênio e aplicamos análise de cluster. Estas etapas estão esquematicamente ilustradas na figura 5.1.

É importante salientar que, cada etapa deste processo, já é conhecida e utilizada em simulações clássicas, seja para simulações de Monte Carlo quanto para dinâmica molecular. A novidade aqui é a forma que utilizamos cada uma das técnicas como forma de selecionar poucas estruturas, contendo soluto e algumas moléculas de água a serem utilizadas em cálculos de espalhamento.

Uma maneira mais geral deste processo surge de pequenas modificações na etapa de seleção de configurações. Podemos por exemplo, após selecionar as configurações estatisticamente descorrelacionadas, selecionar de cada configuração somente o soluto e as N moléculas águas mais próximas, onde N pode ser o número de moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio, ou o número de moléculas de água na primeira camada de solvatação. Após esta seleção é possível passar diretamente para a análise de cluster, e neste caso estas configurações (soluto + N moléculas de água) serão separadas de acordo com critérios geométricos, gerando assim uma configuração representante para cada cluster. Estes representantes podem ser utilizados em cálculos de estrutura eletrônica ou ainda como configurações iniciais para dinâmica molecular de tais sistemas. Para o estudo de espalhamento, tanto a forma geral como a forma apresentada na figura 5.1 dão resultados muito parecidos com a diferença de que a forma que apresentamos aqui é mais prática de ser implementada.

5.1.1 Descrição das moléculas de Furano e Água

Como visto no capítulo 3, antes de iniciar a simulação é importante determinar a geometria e os parâmetros do campo de força das moléculas constituintes do meio simulado. Para a molécula de água utilizamos o modelo SPC/E [88] (*Extended Simple Point Charge*). Neste modelo a molécula de água é representada por três sítios localizados nos vértices de um triângulo isósceles. A distância r_{OH} é de um ângstron e o ângulo \angle_{HOH} é de 109.47° .

Neste modelo a interação da água é descrita como um potencial de interação de pares de LJ somado ao potencial de Coulomb conforme equação (3.15). O campo de força,

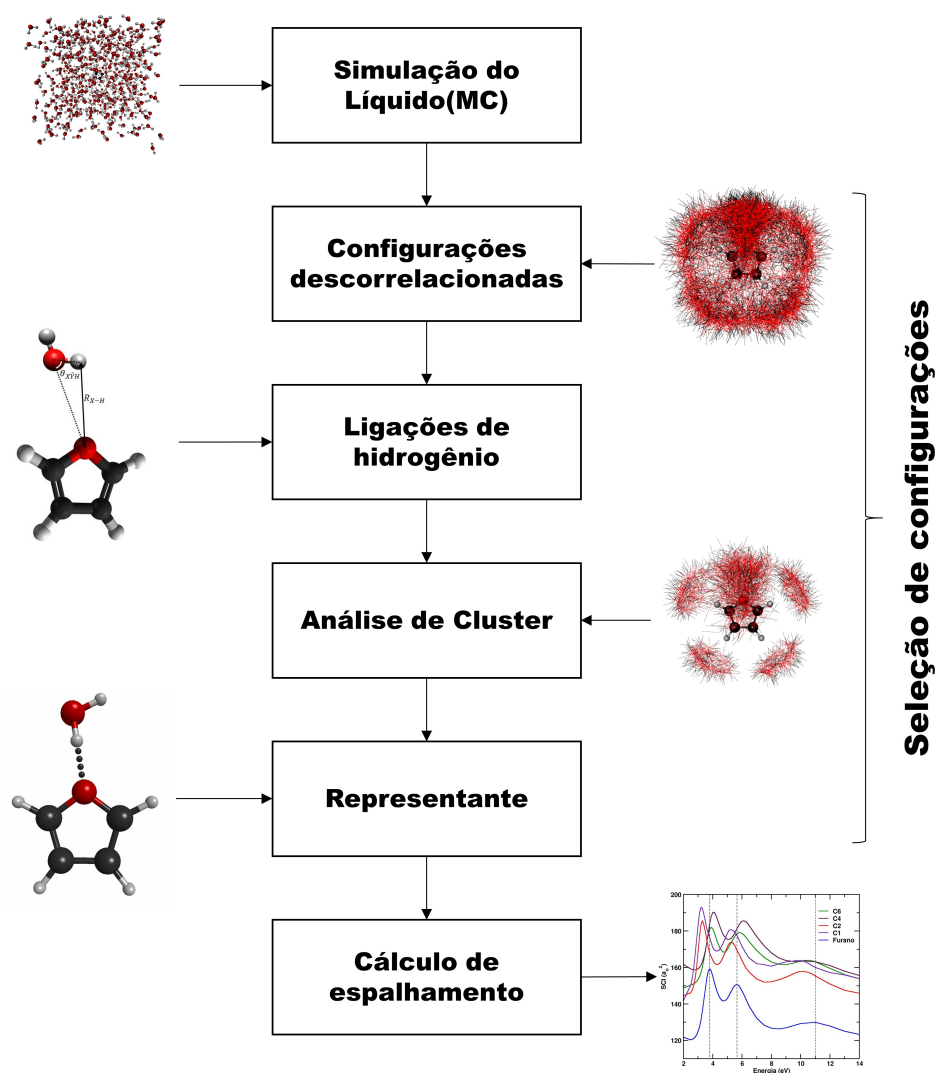


Figura 5.1: Esquema dos passos desenvolvidos para o estudo de espalhamento de elétrons com moléculas em meio aquoso.

assim como as distâncias entre os sítios estão representados na tabela 5.1.

No modelo SPC/E, as cargas dos sítios são modificadas para representar o momento

	Molécula de Água	
	SPC/E ¹	Experimental ² (gás)
r_{OH}	1,000 Å	0,958 Å
\angle_{HOH}	109,47°	104,47°
Dipolo	2,351 D	1.855 D
σ_O	3,166 Å	—
ϵ_O	0,650 KJ mol ⁻¹	—
q_O	-0,8476 e	—
q_H	$ q_O /2$	—

¹ Retirado da referência [88].

² Retirado da referência [89].

Tabela 5.1: Tabela da geometria e momento de dipolo da molécula de água para o modelo SPC/E e para dados experimentais em fase gasosa. Adicionalmente mostramos os parâmetros σ e ϵ e o valor da carga de cada sítio no modelo SPC/E. Para o átomo de Hidrogênio neste modelo os valores de ϵ e σ são nulos.

de dipolo da molécula de água em meio aquoso. Conforme indicado na tabela 5.1, o dipolo da molécula de água no modelo SPC/E é superior ao momento de dipolo da água em fase gasosa. Quando comparado com o modelo SPC para descrição da água em fase líquida, o modelo SPC/E reproduz melhor o primeiro pico da distribuição radial de pares característico da água líquida, além de descrever melhor a densidade e do coeficiente de difusão[88]. Esta melhoria na descrição da água líquida vem da inclusão de correções de polarização da molécula de água em meio aquoso, o que acarreta no aumento do dipolo da molécula de água como comentado anteriormente.

Para a molécula de furano (Figura 5.2) utilizamos o campo de força desenvolvido por Jorgensen e colaboradores OPLS-AA [95] (*Optimized potentials for liquid simulations all-atom*). A molécula de furano é planar e pertence ao grupo pontual C_{2v} . Sua estrutura foi obtida com cálculo de otimização de geometria utilizando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) e base 6-31G*.

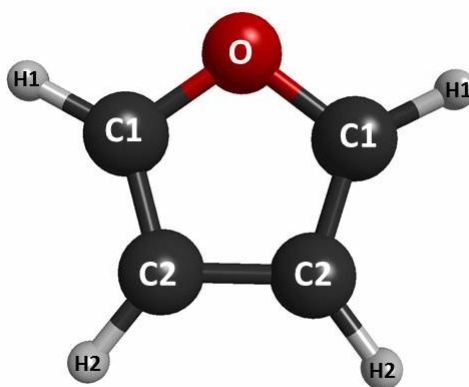


Figura 5.2: Representação da geometria da molécula de furano (C_4H_4O).

As cargas de cada sítio foram calculadas usando o procedimento ChelpG [96] (*charges from electrostatic potentials using a grid*). Neste método as cargas atômicas são ajustadas para reproduzir o potencial eletrostático molecular em um certo número de pontos ao redor da molécula. Esse potencial é calculado usando a densidade eletrônica molecular, que por sua vez, é calculado usando a função de onda eletrônica para a geometria da molécula.

Primeiramente o potencial é calculado em um número de pontos de uma rede, regularmente distribuídos ao redor da molécula. Após o cálculo do potencial em todos os pontos da rede, as cargas atômicas são obtidas afim de reproduzir tal potencial da melhor forma possível. O único vínculo para este caso é que a soma das cargas atômicas obtidas seja igual a carga molecular.

Para o cálculo do potencial eletrostático (para posteriormente calcular as cargas como descrito anteriormente) utilizamos o modelo PCM (*Polarizable Continuum Model*). Neste modelo o solvente é tratado como um material dielétrico, caracterizado pela constante dielétrica ϵ . O soluto é inserido no meio dielétrico em uma cavidade formada por esferas centradas nos átomos do soluto com raios de van der Waals acrescidos de 20%.

Desta maneira espera-se que as cargas obtidas reproduzam de forma satisfatória o dipolo da molécula de furano em água. Os cálculos das cargas, assim como o do potencial eletrostático foram realizados com o software GAMESS [97]. Os parâmetros do campo de força as cargas parciais e as coordenadas cartesianas de cada sítio estão representados na tabela 5.2.

Átomo	Coordenadas			Campo de Força		
	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	σ (Å)	ϵ (KJ mol ⁻¹)	q (e)
O	0,00000	0,00000	1,17160	2,900	0,140	-0,190
C1	0,00000	-1,10203	0,35479	3,550	0,070	-0,019
C1	0,00000	1,10203	0,35479	3,550	0,070	-0,019
C2	0,00000	-0,71890	0,35479	3,550	0,070	-0,154
C2	0,00000	0,71890	0,35479	3,550	0,070	-0,154
H1	0,00000	-2,06479	-0,85875	2,420	0,030	0,142
H1	0,00000	2,06479	-0,85875	2,420	0,030	0,142
H2	0,00000	-1,38659	-1,83007	2,420	0,030	0,126
H2	0,00000	1,38659	-1,83007	2,420	0,030	0,126

Tabela 5.2: Coordenadas cartesianas, parâmetros do campo de força, e cargas parciais dos átomos da molécula de furano utilizada nas simulações de MC.

5.1.2 Simulação da fase líquida

Em geral, a evolução de uma simulação pode ser dividida em dois estágios. O primeiro estágio é dito não estacionário (termalização), e o segundo conhecido como estágio de equilíbrio (ou estágio de médias), é o estagio estacionário. Estes dois estágios

podem ser identificados no comportamento da energia do sistema durante a simulação. Isso ocorre pois o sistema sai de uma energia inicial U_o e gradualmente atinge um valor de energia $\langle U \rangle$, no qual a energia do sistema fica flutuando. Ilustramos tal comportamento na figura 5.3.

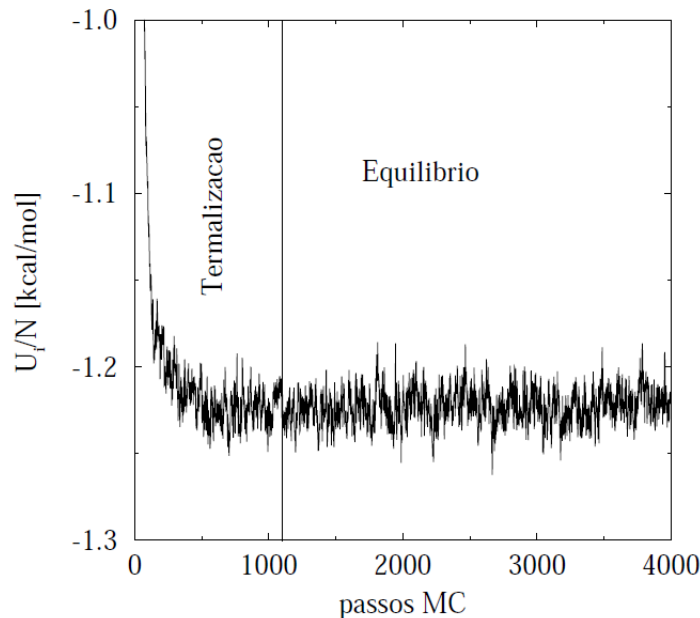


Figura 5.3: Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação de argônio líquido no *ensemble* NPT. Figura retirada da referência [76].

Somente as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos de propriedades estruturais e termodinâmicas. Em nossa simulação a configuração inicial é gerada de forma aleatória, e geralmente possui energia muito maior que a energia média do sistema em equilíbrio. Tendo em mente que o sistema levaria muitos passos MC para atingir o equilíbrio, adotamos (na termalização) um procedimento inicial onde não usamos o algoritmo de Metrópolis, e sim utilizamos um processo onde serão aceitas somente configurações que diminuem a energia do sistema; chamamos este procedimento de passos de resfriamento. Utilizamos 150 passos de resfriamento em nossa simulação.

Optamos pelo *ensemble* NPT, pois queremos simular o sistema nas CNTP ($P = 1,0000$ atm e $T = 298,1500$ K). A caixa de simulação inicial possui arestas de $l = 24,62$ Å contendo 500 moléculas de água e uma molécula de furano, como representado na figura 5.4. Para calcular o tamanho da caixa utilizamos a densidade inicial de $1,0000$ g/cm³.

No processo de termalização o volume varia 5×10^3 vezes, e a cada variação de volume permitimos que todas as moléculas movam-se 3 vezes, totalizando 5×10^5 ciclos de MC. No estágio de equilíbrio iniciamos a simulação com a última configuração do estágio de termalização. Neste estágio o volume varia 10^5 vezes, e cada variação de volume permitimos que todas as moléculas movam-se 5 vezes, totalizando em 5×10^5 ciclos de

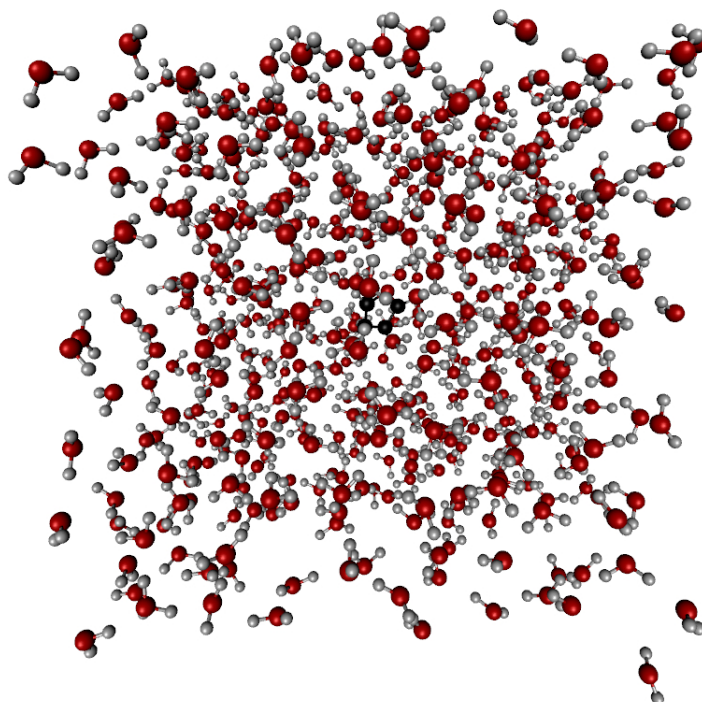


Figura 5.4: Caixa cúbica de simulação com aresta de 24,62 Å, contendo 1 molécula de furano e 500 moléculas de água.

MC¹. Tanto no estágio de termalização, quanto no estágio de equilíbrio temos um raio de corte $r_c = l/2 = 12,31$ Å.

Como visto no capítulo 2 para o *ensemble* NPT, a cada ciclo calcula-se o volume (V), a energia (U) e a entalpia configuracional (H_c). Apresentamos a seguir gráficos da entalpia configuracional (figura 5.5), energia potencial da molécula de furano (figura 5.6) e da densidade do sistema (figura 5.7) durante a simulação (estágio de equilíbrio) juntamente com um histograma de cada grandeza, os respectivos valores médios encontram-se na tabela 5.3 .

Podemos observar que as grandezas apresentadas, apresentam uma distribuição normal, o que espera-se de um sistema no equilíbrio termodinâmico. Em cada um dos gráficos, temos o fitting de uma gaussiana na distribuição de frequências.

Para as propriedades estruturais, observamos a distribuição radial de pares $G(r)$. Especificamente para a simulação da molécula de furano em água, optamos por adotar a função de distribuição de mínima distância com normalização paralelepipedica (MDDF) conforme a figura 5.8. Fazemos isso pois a molécula de furano não é esfericamente simétrica e uma $G(r)$ entre centros de massa não revela de forma correta as camadas solvatação assim como as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o furano.

¹Usualmente um passo de MC é quando uma molécula move-se aleatoriamente. Em nossa simulação em cada ciclo de MC todas as moléculas são movimentadas, logo no estágio de equilíbrio temos $2,505 \times 10^8$ passos de MC (501 moléculas $\times 5 \times 10^5$ ciclos)

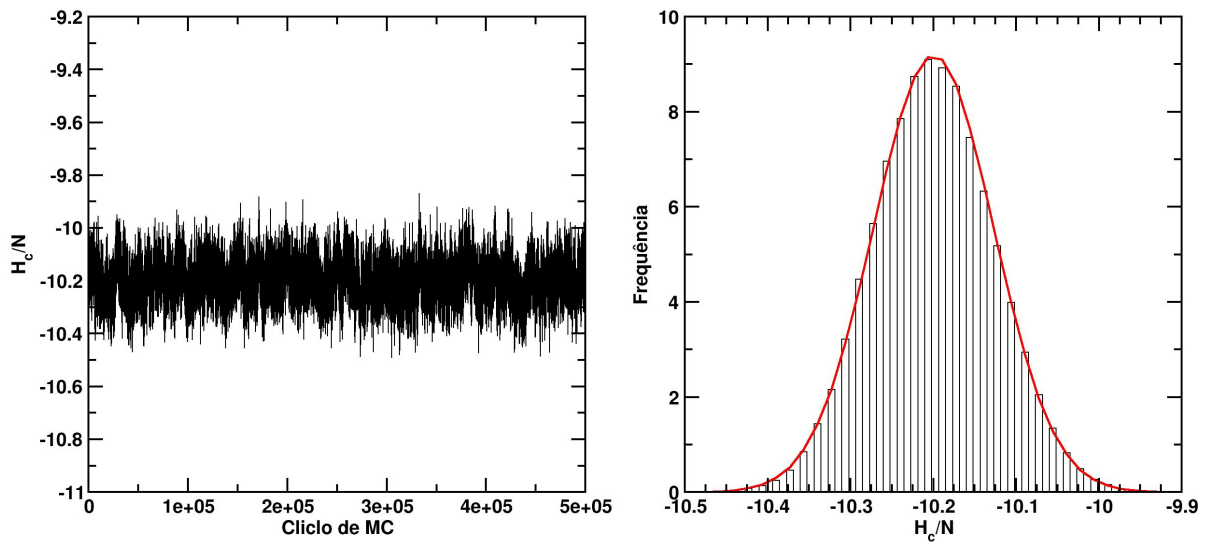


Figura 5.5: A esquerda gráfico da entalpia conformacional (H_c) em cada ciclo da simulação de MC. A direita distribuição de frequências da entalpia conformacional e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.

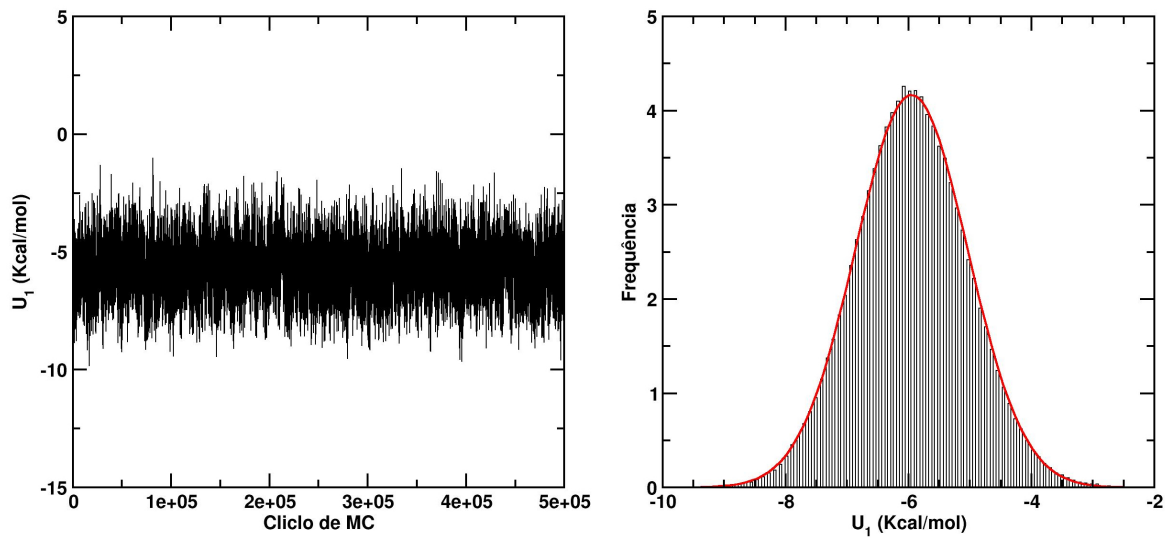


Figura 5.6: A esquerda gráfico da energia potencial da molécula de furano (U_1) em cada ciclo da simulação de MC. A direita distribuição de frequências da energia potencial e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.

Grandeza	Valor
Volume $\langle V \rangle$	$15,1358.10^3 \text{ \AA}^3$
Densidade $\langle d \rangle$	0.9957 g/cm^3
Energia Potencial $\langle U/N \rangle$	$-10.2000 \text{ Kcal/mol}$
Energia potencial $\langle U_1 \rangle$	-5.9494 Kcal/mol

Tabela 5.3: Valores médios de algumas grandezas, obtidas após a simulação de MC

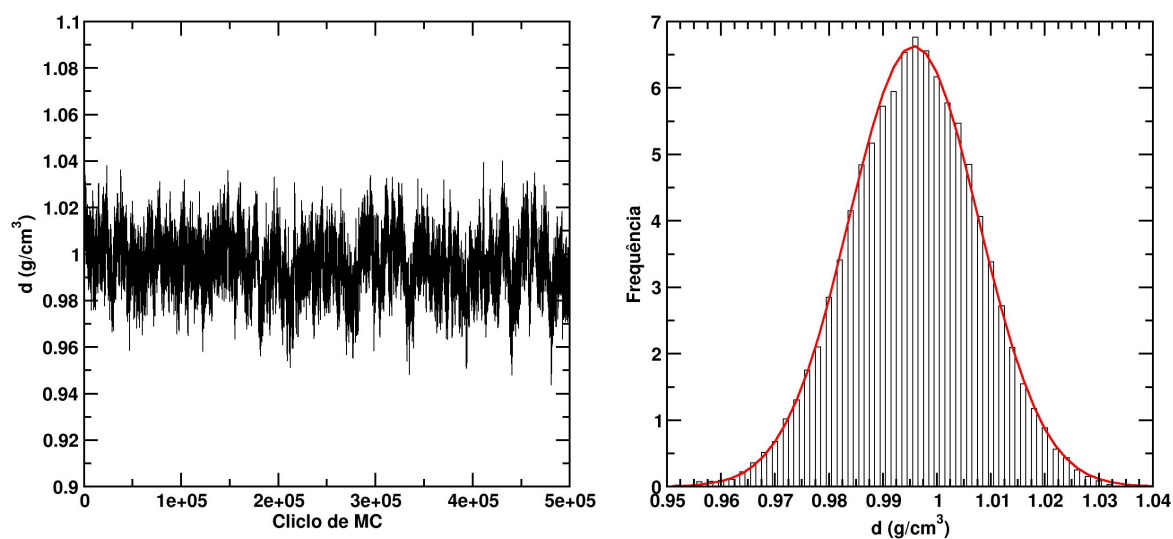


Figura 5.7: À esquerda gráfico da densidade (d) em cada ciclo da simulação de MC. À direita distribuição de frequências da densidade e o fitting (linha vermelha) por uma gaussiana.

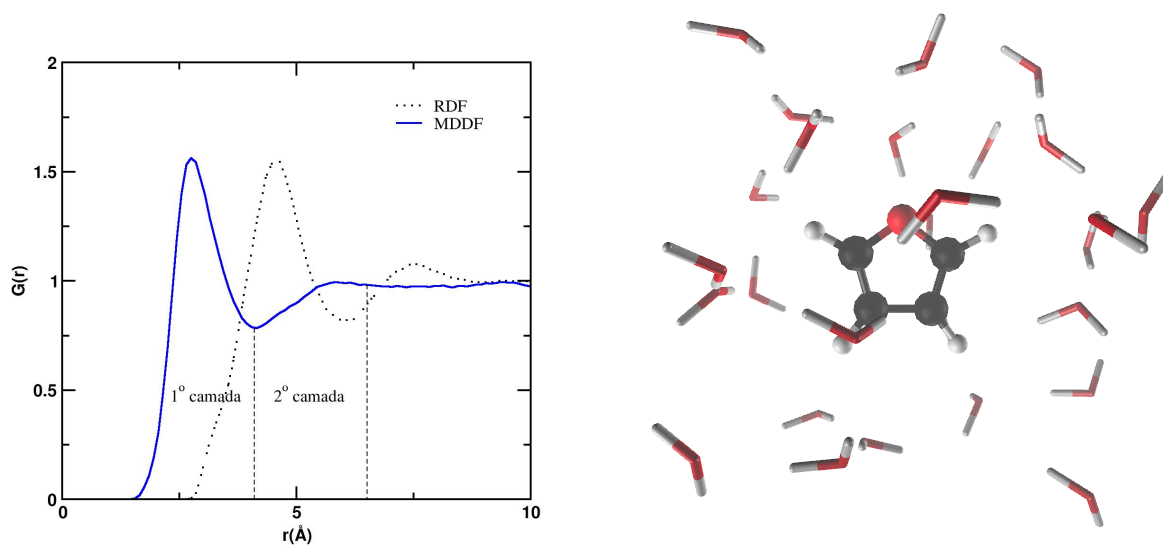


Figura 5.8: À esquerda, gráfico da $G(r)$ (MDDF) entre a molécula de furano e as moléculas de água. As linhas tracejadas (verticais) denotam as camadas de solvatação, na 1ª camada temos 26 moléculas de água em torno do furano (à direita).

Pode-se perceber dois picos na $G(r)$, estes picos representam as camadas de solvatação em torno do furano. O primeiro mínimo aparece em $4,3 \text{ \AA}$, enquanto o segundo ocorre em torno de $5,5 \text{ \AA}$. Integrando a MDDF de zero a $4,3 \text{ \AA}$, obtemos 26 moléculas de água em torno da molécula de furano, formando assim a primeira camada de solvatação. Integrando a MDDF de zero a $6,5 \text{ \AA}$, temos 81 moléculas, sendo assim a segunda camada de solvatação contém 55 moléculas de água.

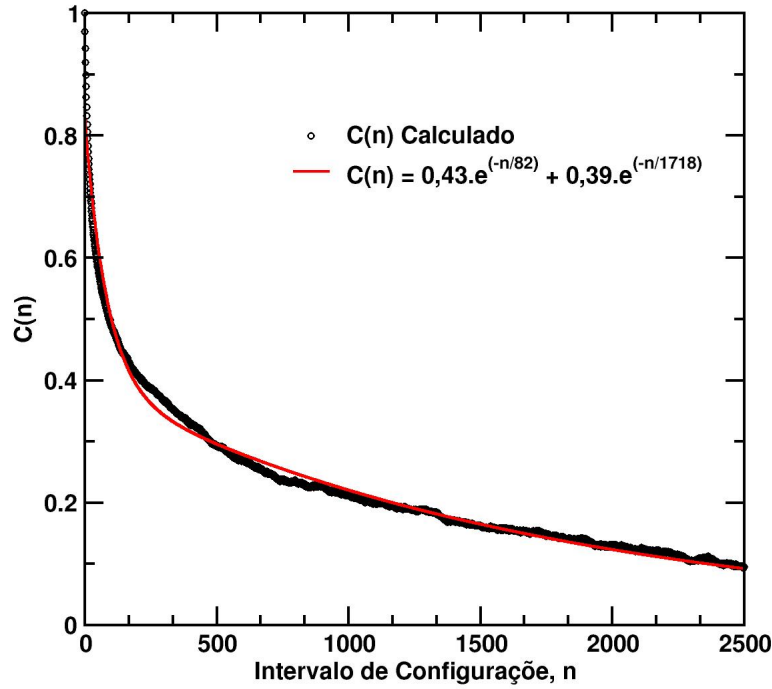


Figura 5.9: Função de autocorrelação da energia para a simulação da molécula de furano em água, e o fitting da mesma (linha vermelha).

5.1.3 Configurações estatisticamente descorrelacionadas

Como mencionado na seção 2.6 do capítulo 2, configurações sucessivas geradas pela simulação de MC, apresentam uma grande correlação entre si. Para selecionar configurações descorrelacionadas, calculamos a função de autocorrelação da energia para nossa simulação, segundo a equação 2.34, e utilizamos um fitting de duas exponenciais (equação 2.35) conforme a figura 5.9. Desta forma obtemos uma expressão analítica para a função de autocorrelação da forma:

$$C(n) = 0,45.exp^{\frac{-n}{82}} + 0,39.exp^{\frac{-n}{1718}} \quad (5.1)$$

Assim para uma correlação de 50% entre configurações, temos:

$$0.50 = 0,45.exp^{\frac{-n}{82}} + 0,39.exp^{\frac{-n}{1718}} \quad (5.2)$$

e obtemos um intervalo de configurações n de aproximadamente 100. Isso significa que configurações separadas por 100 ciclos possuem correlação de aproximadamente 50%. Sendo assim, salvamos as configurações a cada 100 ciclos, e obtemos um espaço amostral

de 5000 configurações estatisticamente descorrelacionadas². Cada uma das 5000 configurações contém uma molécula de soluto e 500 molécula de água.

5.1.4 Ligações de Hidrogênio

A principal interação entre sistemas polares é a interação dipolo-dipolo, entretanto as ligações de hidrogênio tem um papel fundamental nos processos de colisões de elétrons de baixa energia. Assim sendo, após selecionar as configurações estatisticamente descorrelacionadas selecionamos de cada uma delas somente as moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio com o soluto. Consideramos que duas moléculas fazem ligação de hidrogênio se:

- A distância R_{X-H} entre um átomo da molécula aceitadora de prótons e um átomo da molécula doadora é menor que um r_{max} .
- O ângulo $\theta_{X\hat{Y}H}$ é menor que θ_{max} (onde Y é um átomo ligado ao hidrogênio da molécula doadora e X é uma átomo da molécula receptora de prótons).
- A energia de ligação é positiva.

Os fatores geométricos como distância e ângulo estão representados na figura 5.10.

Para r_{max} utilizamos o valor do primeiro mínimo da MDFF (figura 3.8) ($r_{max} = 4,0 \text{ \AA}$) e $\theta_{max} = 35^\circ$.

A tabela 5.4 mostra o numero de moléculas de água que passaram pelo critério estabelecido.

número de LH	número de configurações	%
1	2182	69,05
2	814	25,73
3	147	4,65
4	14	0,44
5	3	0,09
total	3160	100

Tabela 5.4: Numero de configurações com N moléculas de água realizando ligação de hidrogênio ($N = 1$ a 5)

Como para esta simulação, temos que a maioria das configurações contém a molécula de furando ligando-se a apenas uma molécula de água, vamos nos concentrar apenas nestas configurações. Vale notar que de todas as 5000 configurações, apenas 3160 passaram contém moléculas de água fazendo ligação de hidrogênio com o soluto.

A figura 5.11 mostra as 2182 configurações contendo uma molécula de furano e uma molécula de água. Para cada configuração as moléculas são rigidamente transladas e

²A taxa de correlação em 50% é aceitável na literatura [76]

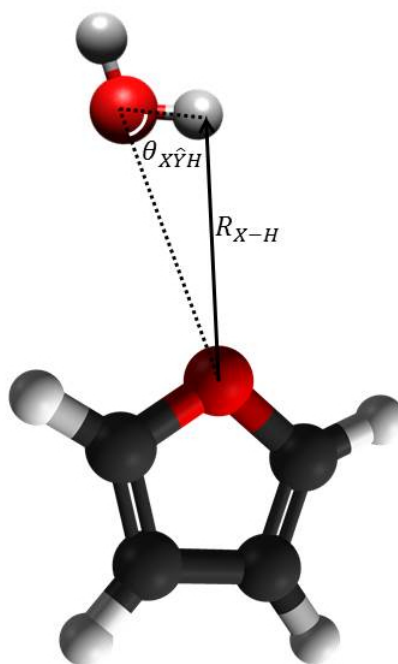


Figura 5.10: Representação dos fatores geométricos utilizados na determinação das ligações de hidrogênio. Neste caso a molécula de furano tem caráter aceitador de prótons e a molécula de água é doadora de prótons na ligação de hidrogênios entre as moléculas.

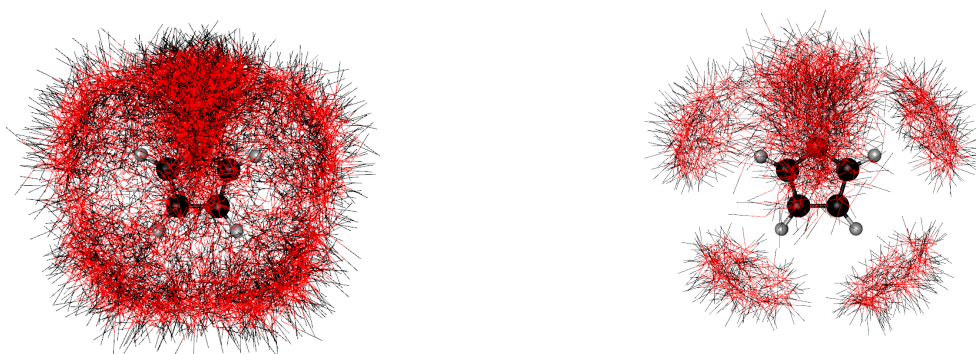


Figura 5.11: A esquerda: 5000 configurações sobrepostas contendo a molécula de furano e a molécula de água mais próxima. A direita 2182 configurações contendo uma molécula de furano fazendo ligação de hidrogênio com uma molécula de água. Os átomos da molécula de furano são representada em formato de esferas, enquanto a molécula de água é representada em forma de linhas.

rotacionadas de maneira apropriada para que o soluto se encontre sempre na mesma posição. Ainda na figura 5.11 apresentamos as 5000 configurações sobrepostas contendo o soluto e a molécula de água mais próxima.

Já é possível observar onde, preferencialmente, as moléculas de água se encontram ao redor do soluto. Cabe então à análise de cluster separa as configurações em grupos e

fornecer o representante de cada um.

5.1.5 Análise de cluster

A análise de cluster como implementada neste trabalho, é aplicada no estudo de dobramento de proteínas utilizando dinâmica molecular [98, 99]. Em linhas gerais, temos os seguintes passos:

1. Calcula-se o número de vizinhos de cada configuração. Uma configuração Γ_a é dita vizinha de uma configuração Γ_b se o desvio quadrático médio (RMSD³) das posições de seus constituintes é menor que um valor δ .

O RMSD é dado pela seguinte equação:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (\mathbf{r}_a(k) - \mathbf{r}_b(k))^2}{m}} \quad (5.3)$$

Onde $\mathbf{r}_a(k)$, representa a posição do k -ésimo átomo na configuração Γ_a e m é o número de átomos em cada configuração.

2. Toma-se a configuração com maior número de vizinhos. Esta configuração é chamada de representante do cluster.
3. Seleciona-se todas as configurações vizinhas da configuração representante do cluster, juntamente com a mesma. Estas configurações fazem parte do mesmo cluster e são removidas do espaço amostral. A figura 5.12 demonstra graficamente a seleção das configurações pertencentes a alguns clusters.
4. Volta-se a etapa 1 até que todas as configurações pertençam a algum cluster.

Alguns aspectos sobre esta análise devem ser ressaltados. O primeiro é o fato de que as configurações devem ter o mesmo número de moléculas, e estas por sua vez devem possuir o mesmo número de átomos, ou de forma contrária não poderíamos calcular o RMSD entre tais configurações. Outro fato importante é a escolha do valor δ , valor este que define se duas configurações são vizinhas.

Claramente o valor de δ esta diretamente relacionado com o número de clusters gerados em um espaço amostral. Pequenos valores de δ podem acarretar na geração de muitos clusters com poucas configurações cada, enquanto um valor muito grande de δ pode acarretar a formação de um único cluster contendo todas as configurações. Nos casos estudados nas referências [98] e [99], o valor utilizado foi de $\delta = 1\text{\AA}$. Contudo este valor é muito baixo para nosso propósito. Assim sendo aplicamos ao nosso espaço amostral

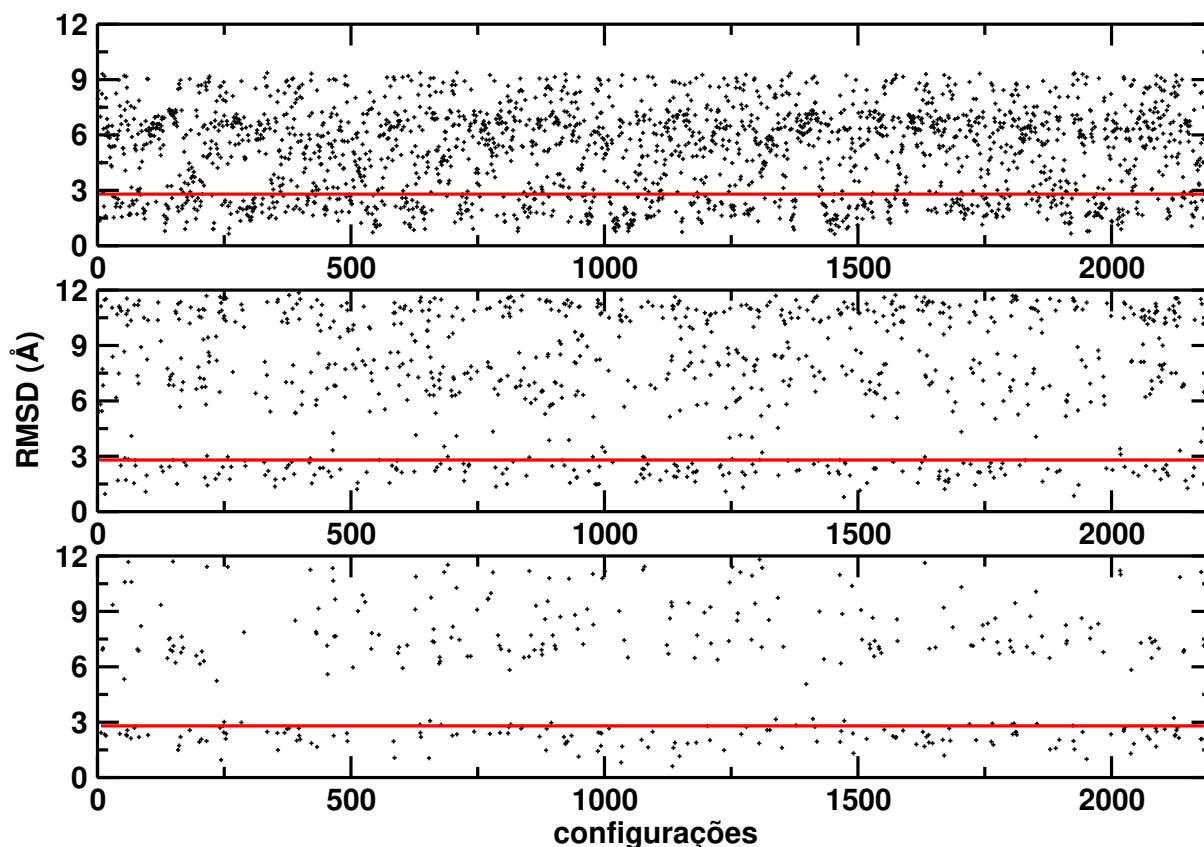


Figura 5.12: Gráfico do RMSD da configuração representante do cluster com as demais configurações. A linha vermelha indica o valor de 2,7. Todas as configurações abaixo da linha são as configurações pertencentes ao cluster. No painel superior: Configuração representante do cluster 1. No painel central: configuração representante do Cluster 4. No painel inferior: Configuração representante do cluster 7.

a análise de cluster descrita acima para vários valores de δ . O valor de delta escolhido foi de 2,7Å, produzindo 15 clusters como mostrado na tabela 5.5.

Os sete primeiros clusters somados representam aproximadamente 98 % do espaço amostral e por tanto iremos lidar somente com estes clusters. É importante observar que a análise de cluster deve levar em conta a simetria da molécula de furano. Se houver um cluster de moléculas de água em torno de um átomo de hidrogênio do furano devemos esperar um segundo cluster com quantidade de configurações semelhantes⁴ no átomo de hidrogênio simétrico a ele. A figura 5.13 mostra as configurações pertencentes a cada cluster sobrepostas. É possível perceber que com o valor de δ igual a 2,7 Å os clusters formados, respeitam a simetria do soluto. Por conta disto, vamos por considerar para os cálculos de espalhamento somente os clusters 1, 3, 4 e 6

Outro fator que deve-se ressaltar é que em cada cluster as moléculas de água tem

³do inglês *Root mean square deviation*

⁴Dizemos semelhantes, pois esta análise de cluster privilegia números de vizinhos, e em seguida decarta-se o cluster do espaço amostral, desta forma clusters subsequentes devem apresentar quantidades de configurações decrescentes.

	número de configurações	%
Cluster 1	631	29,45
Cluster 2	604	28,19
Cluster 3	412	19,23
Cluster 4	106	4,94
Cluster 5	105	4,90
Cluster 6	92	4,30
Cluster 7	85	3,96
Cluster 8	18	<1
Cluster 9	10	<1
Cluster 10	7	<1
Cluster 11	6	<1
Cluster 12	4	<1
Cluster 13	3	<1
Cluster 14	1	<1
Cluster 15	1	<1

Tabela 5.5: Cluster gerados para $\delta = 2,7$ Å e número de configurações pertencentes a cada um.

um único papel na ligação de hidrogênio. Os clusters 1 e 2, a água faz ligação com o centro do anel e tem papel de doadora de prótons na ligação. Nas configurações que compõem o cluster 3, a molécula de água também é doadora de prótons na ligação com o átomo de hidrogênio. Nos clusters 4, 5, 6 e 7 a molécula de água tem papel de aceitadora de prótons nas ligações de hidrogênio. Deve-se apontar que isso é consequência direta da forma com que selecionamos as configurações.

Por mais que tenhamos reduzido significativamente o número de configurações e o número de moléculas de água em cada uma delas, realizar cálculos de espalhamento para todas as configurações pertencentes a um cluster, mesmo o menor deles, ainda é impraticável. Para reduzir ainda mais nosso espaço amostral vamos selecionar de cada cluster somente o representante do mesmo.

A figura 5.14 mostra as configurações representantes dos clusters 1, 3, 4 e 6. Estas configurações serão utilizadas para o cálculo de espalhamento utilizando o método SMC.

A pergunta que resta é se para o problema de espalhamento, a configuração representante de cada cluster de fato representa o mesmo. Estamos preocupados em geral

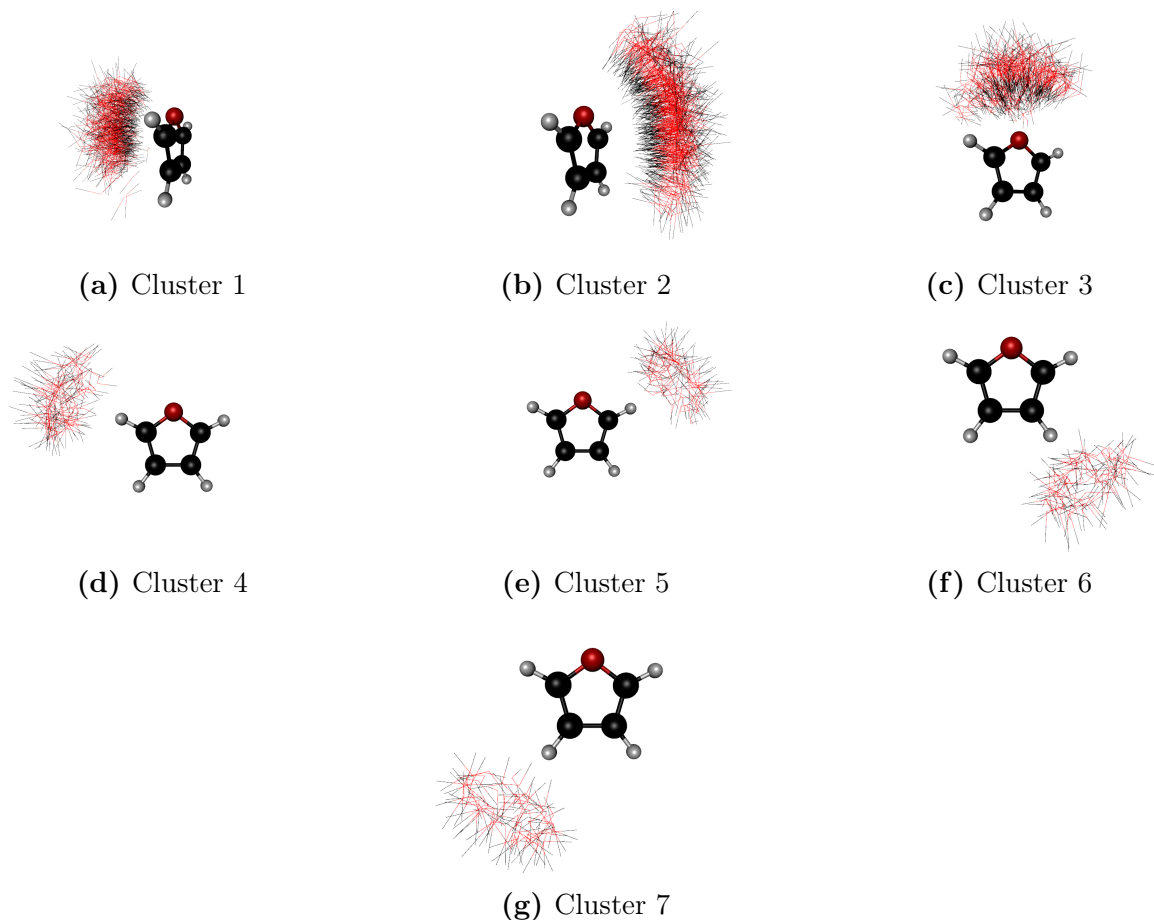


Figura 5.13: Os Sete primeiros clusters para $\delta = 2.7 \text{ \AA}$.

com posições e larguras de ressonância, que estão presentes na seção de choque integral, e para verificar a ICS varia dentro do mesmo cluster, realizamos um série de cálculos de espalhamento⁵ para várias configurações dentro do mesmo cluster para os quatro clusters selecionados anteriormente. A figura 5.15 mostra a comparação da ICS do cálculo de espalhamento para o representante do cluster 3 comparado com a ICS para uma configuração de RMSD igual a $2,7\text{\AA}$ com relação ao representante.

Duas diferenças são percebidas quando comparamos as ICS do representante do cluster com a de uma outra configuração, a primeira é a magnitude da seção de choque, e a segunda é a posição das ressonâncias. A magnitude da seção de choque em uma variação máxima de aproximadamente 2%, enquanto a posição das ressonâncias tem variação máxima de 0,2 eV. Sendo assim podemos considerar a configuração representante fornecida pela análise de cluster, pode ser utilizada como representante de cada cluster para cálculos de espalhamento, sendo que as variações máximas encontradas na magnitude da ICS e na posição das ressonâncias devem ser tomadas como um erro devido ao método de amostragem das configurações.

⁵os detalhes dos cálculos encontram-se

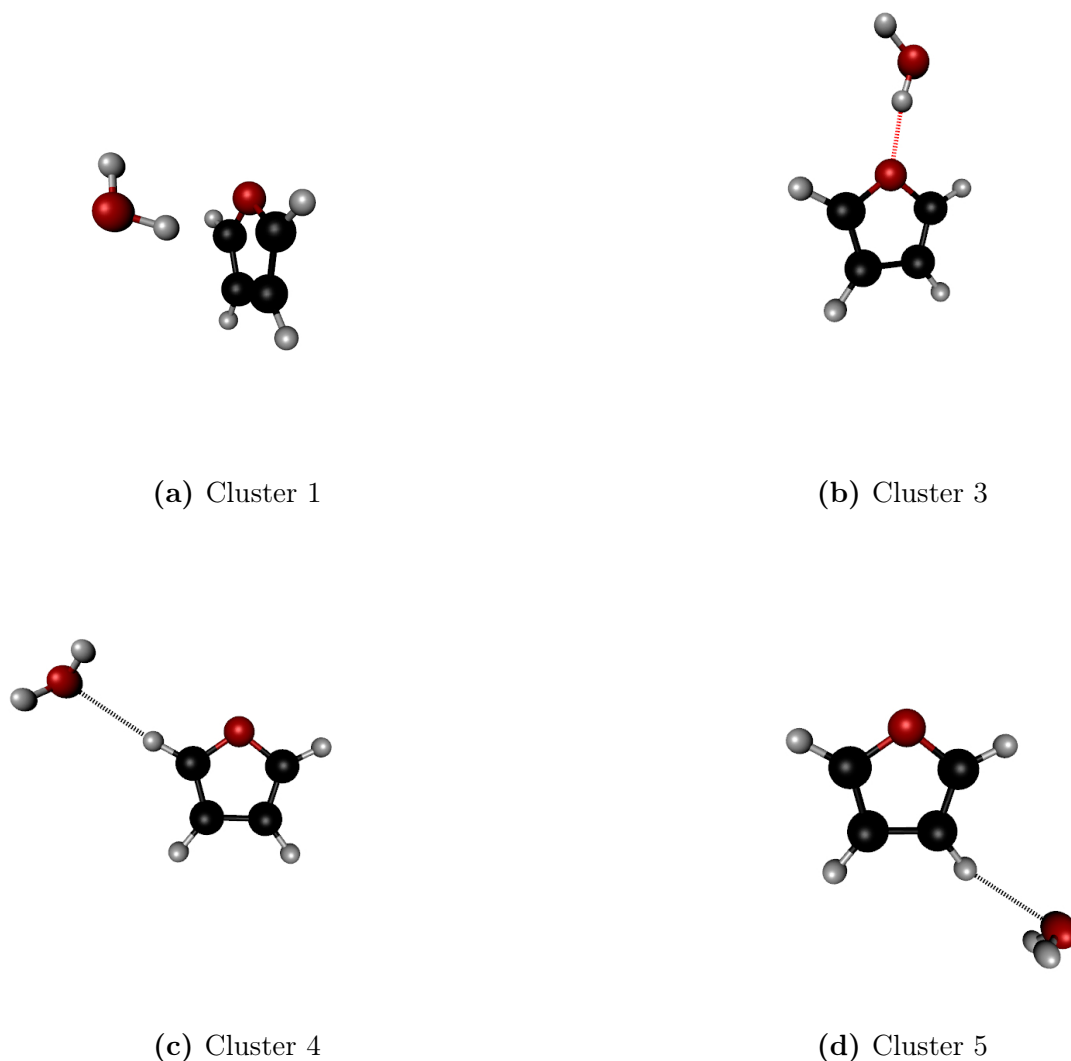


Figura 5.14: Configurações representantes dos clusters 1, 3, 4 e 6 a serem utilizados nos cálculos de espalhamento

5.1.6 Cálculos de espalhamento

Para os cálculos de espalhamento utilizamos o método multicanal Schwinger com pseudopotenciais (SMCPP), como descrito no capítulo 3. Efetuamos os cálculos para a molécula de furano em fase gasosa, e para os quatro complexos obtidos na seção anterior. Para o furano em fase gasosa, utilizamos a mesma geometria da simulação de MC.

Para os cálculos de estrutura eletrônica e de espalhamento, foi utilizado um conjunto de funções de base gaussianas-cartesianas $5s4p2d$, para representar os elétrons de valência dos átomos de carbono e oxigênio (tabela 5.6). Para os átomos de hidrogênio utilizamos a base $4s/3s$ com uma função do tipo p (tabela 5.7).

Pra o furano gasoso, Bettega e colaboradores [46–48, 100] reportaram duas ressonâncias de forma π^* pertencentes a simetria B_1 e A_2 , com energias de 4,0 e 6,0 eV respectivamente na aproximação estático-troca (SE). Uma terceira ressonância de forma

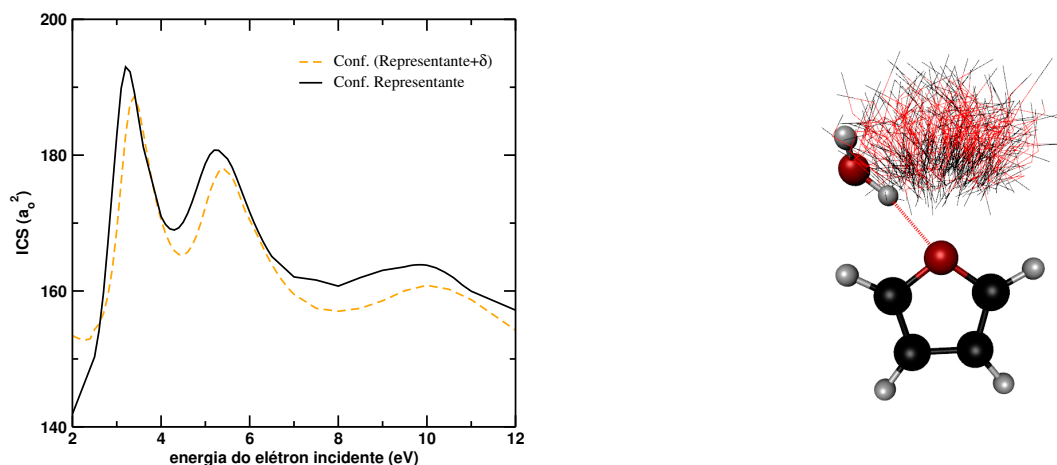


Figura 5.15: A esquerda: Comparação da seção de choque integral do representante do cluster 3 e de uma configuração com RMSD de 2,7Å. A direita: Representação da configuração de RMSD igual a 2,7 Å sobreposta as demais configurações pertencentes ao cluster 3.

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio
s	12,49628	16,05878
s	2,470286	5,920242
s	0,614028	1,034907
s	0,184028	0,316843
s	0,039982	0,065203
p	4,911060	10,14120
p	1,339766	2,782999
p	0,405869	0,841004
p	0,117446	0,232939
d	0,603592	0,756793
d	0,156753	0,180759

Tabela 5.6: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para os átomos de carbono e oxigênio

Tipo	Expoente	Coeficiente
s	13,3615	0,130844
s	2,01330	0,921539
s	0,4538	1,000000
s	0,1233	1,000000
p	0,750000	1,000000

Tabela 5.7: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para o átomo de hidrogênio

σ^* pertencente a simetria B_2 , foi identificada em torno de 11 eV também na aproximação SE. Ao incluir efeitos de polarização estas ressonâncias deslocam-se para valores menores de energia, 2,1, 4,2 e 9 eV respectivamente.

Na figura 5.16 apresentamos a seção de choque integral para o espalhamento de elástico de elétrons por moléculas de furano, e para os quatro complexos microssolvatados na aproximação estático-troca. Apesar desta aproximação não descrever a posição das ressonâncias de forma adequada, ela é bastante útil, pois nos revela a existência de ressonâncias e nos permite identificar a estabilização/desestabilização de ressonâncias em sistemas microssolvatados.

Para o furano (gás) temos dois picos bem pronunciados na seção de choque integral, o primeiro em 3,8 e 5,6 eV respectivamente, identificamos ainda um terceiro pico em torno 11 eV, de acordo com os valores obtidos por Bettega *et. al.* Para os complexos 1 e 2 (C1 e C2) a água tem papel de doadora de prótons na ligação de hidrogênio, e como esperado, em ambos os casos as ressonâncias se estabilizam, deslocando-se para valores de menor energia. Para os complexos 4 e 6 (C4 e C6) a água tem papel de aceitadora de prótons, o que faz com que as ressonâncias π^* se desestabilizem e se desloquem para maiores energias.

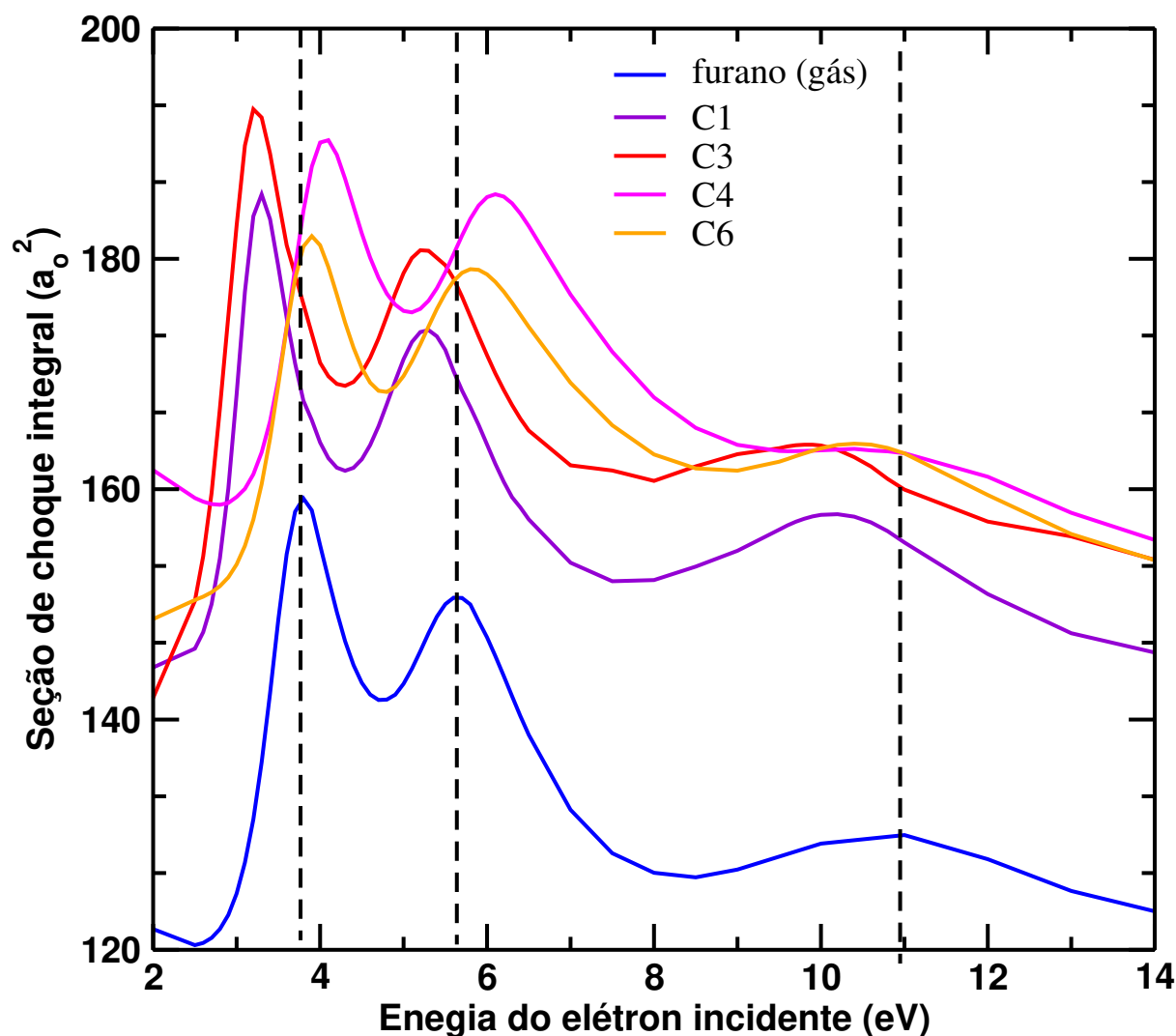


Figura 5.16: Gráfico da seção de choque integral (SCI) do espalhamento elástico de elétrons pelos sistemas: Molécula de furano (gás) (linha azul); complexo 1 (Linha violeta); complexo 3 (linha vermelha); complexo 4 (Linha roxa); complexo 6 (linha verde).

Os valores das posições das ressonâncias de cada complexo, assim como do furano (gás) são mostrados na tabela 5.8.

	π_1^*	π_2^*	σ^*
Furano (gás)	3,8	5,6	11,0
Complexo 1	3,2	5,3	10,0
Complexo 3	3,3	5,3	10,3
Complexo 4	4,0	6,1	11,0
Complexo 6	3,9	5,9	10,5

Tabela 5.8: Posição das ressonâncias π_1^* , π_2^* e σ^* Para o furano (gás) e os quatro complexos (C1, C3, C4 e C6).

Comparando as posições das ressonâncias π^* percebemos que as ressonâncias não se deslocam rigidamente. No caso dos complexos C1 e C2 a primeira ressonância desce aproximadamente 0,5 eV, enquanto a segunda ressonância desce apenas 0,3 eV. Para os complexos C4 e C6, a segunda ressonância é a que possui a maior variação, enquanto a primeira ressonância sobe no máximo 0,2 eV a segunda desloca-se em até 0,5 eV para valores mais altos de energia.

Outro ponto interessante é que aparentemente, a ressonância σ^* parece se estabilizar, independentemente do papel aceitador/doador de prótons da molécula de água na ligação de hidrogênio. Para o complexo 1 a ressonância desce em energia em 1 eV, enquanto para o complexo 4, a ressonância parece permanecer na mesma posição.

Nas figuras 5.17, 5.19, 5.18, 5.20 e 5.21 mostramos os orbitais desocupados responsáveis pela formação das duas ressonâncias π^* para o furano, C1, C3, C4 e C6 respectivamente.

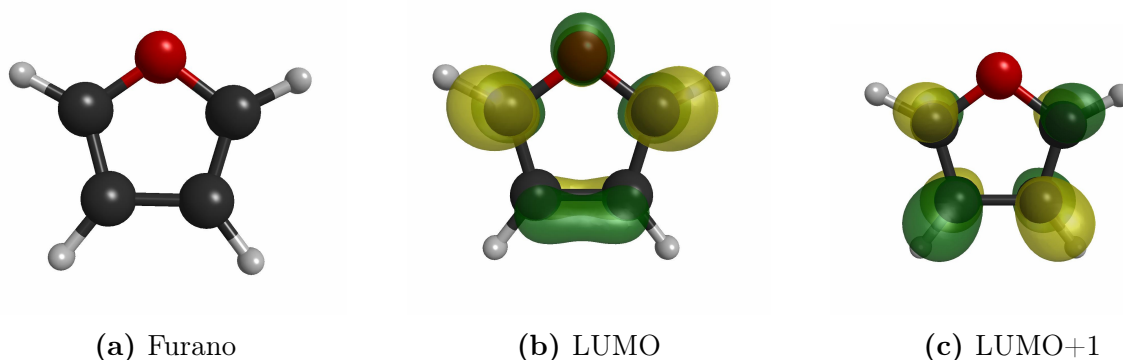


Figura 5.17: (a) Representação da molécula de furano. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) da molécula de furano. (c) Segundo orbital desocupado da molécula de furano.

Para os quatro complexos, o primeiro orbital molecular desocupado fica concentrado todo na molécula de furano, e possui o mesmo formato do LUMO do furano no estado gasoso. Para os complexos 1 e 3 o segundo orbital molecular desocupado (LUMO+1) di-

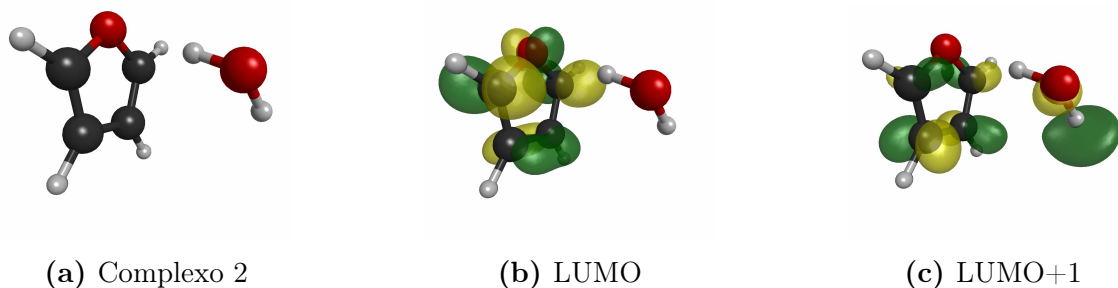


Figura 5.18: (a) representação do complexo 1. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 2. (c) Segundo orbital desocupado do complexo 2.

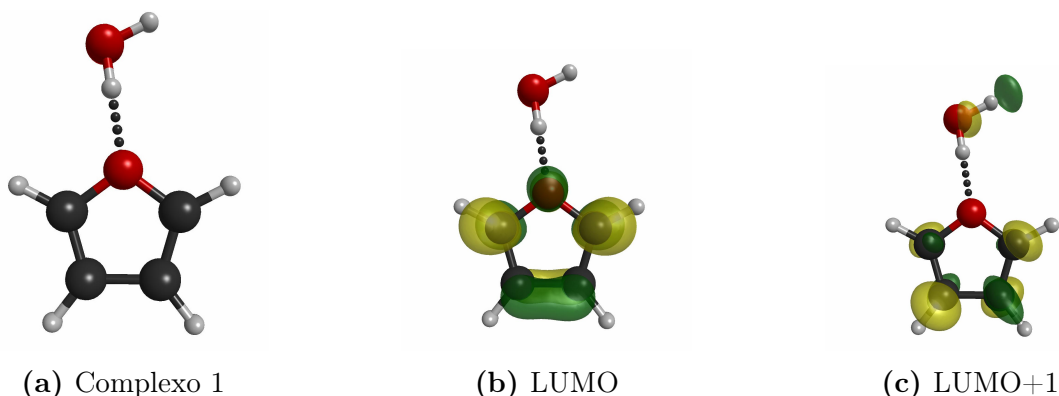


Figura 5.19: (a) Representação do complexo 3. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 1. (c) Segundo orbital desocupado do complexo 1.

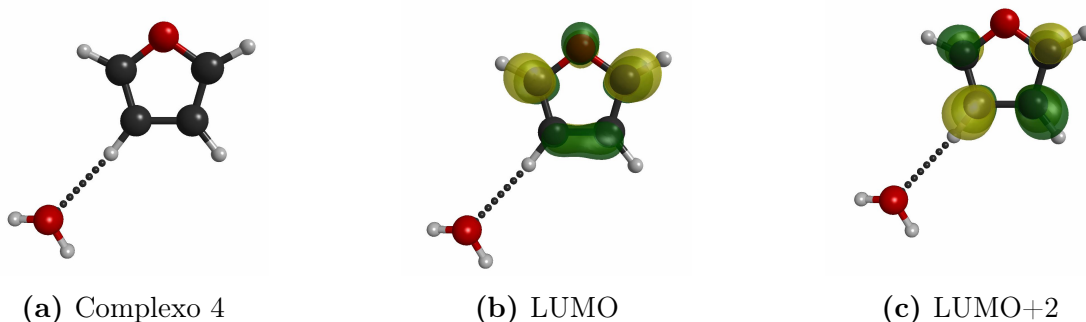


Figura 5.20: (a) representação do complexo 4. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 4. (c) Terceiro orbital desocupado do complexo 4.

fere do furano gás, neste caso temos parte do orbital na molécula de água. Os complexos 4 e 6 apresentam o LUMO+1 inteiramente na molécula de água, entretanto, o LUMO+2, é todo localizada na molécula de furano, da mesma forma que o LUMO+1 da fase gasosa. Como nestes dois complexos a segunda ressonância se desestabiliza, ou seja sobe em posição com relação ao gás, é esperado que o orbital virtual responsável pelo aprisionamento do elétron tenha maior energia.

Freitas *et. al* [31], associaram a estabilização/desestabilização da ressonância π^* do ácido fórmico microssolvatado com o sinal da carga de Mulliken do soluto no complexo.

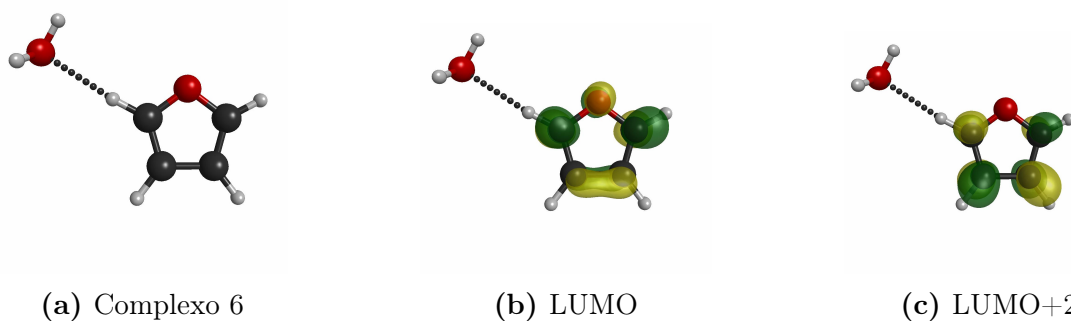


Figura 5.21: (a) representação do complexo 6. (b) Primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) do complexo 6. (c) Terceiro orbital desocupado do complexo 6.

Foi observado que quando a ressonância se estabilizava, a carga de Mulliken do molécula de ácido fórmico tinha sinal positivo. Quando a ressonância se desestabilizava, a carga tinha sinal negativo. Tal fato ocorre pois, como explicado por Freitas *et. al*, quando a carga do soluto é positiva o elétrons do contínuo sente um potencial mais atrativo, fazendo com que a ressonância se estabilize, e o contrário ocorre quando a carga do soluto é negativa.

Para nossos complexos isso também é verdade, nos complexos C1 e C3, a carga de Mulliken, para o furano é positiva e as ressonâncias π^* se estabilizam. Para os complexos C4 e C6 a carga do furano é negativa e as ressonâncias π^* se desestabilizam. Contudo há ainda alguns pontos a serem investigados, onde o modelo proposto por Freitas *et. al* falha. O primeiro ponto é o fato de que as duas ressonâncias não tem um deslocamento rígido, ou seja cada uma das ressonâncias deslocam-se em energia com valores distintos. O segundo ponto é que não vemos a desestabilização da ressonância σ^* , mesmo quando a carga de Mulliken do soluto é negativa.

Até onde sabemos, não há ainda medidas de seção de choque experimentais para sistemas solvatados ou microsolvatados. Para se ter uma ideia do que tais experimentos podem observar, tomamos uma média ponderada das ICS de cada complexo pesadas pela porcentagem de configurações em cada cluster. Apesar da seção de choque integral não ser aditiva, lançamos mão deste modelo não interagente, pois em medidas experimentais, é feita uma média estatística da contagem de elétrons espalhados pelo alvo.

A figura 5.22 mostra a seção de choque integral para molécula de furano em fase gasosa juntamente com a ICS para o modelo não interagente.

Quando tomamos a média ponderada das ICS para os quatro sistemas microsolvatados, como esperado, temos um aumento da seção de choque integral devido a presença da molécula de água. É possível perceber que este modelo não revela a contribuição das moléculas de água como aceitadoras de prótons. Uma vez que as configurações que mais contribuem para a seção de choque neste modelo são os complexos C1 e C3, onde a água tem papel de doadora de prótons. Outro fato interessante é que possíveis medidas experimentais para este tipo de sistema revelariam ressonâncias mais largas do que realmente

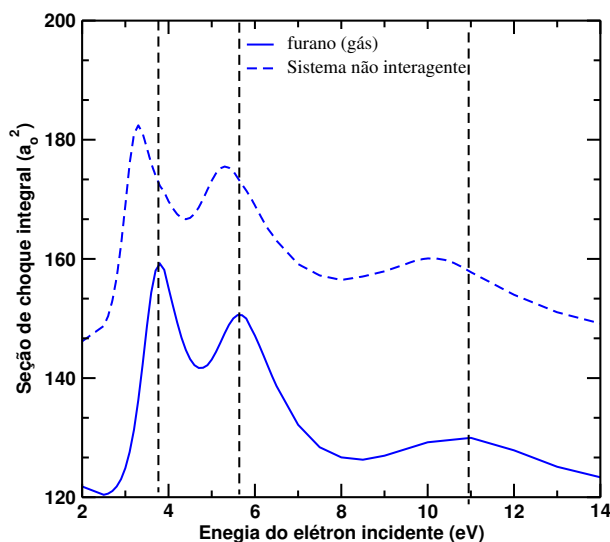


Figura 5.22: Gráfico da seção de choque integral (ICS) para o furano gás (linha sólida azul) e para a média ponderada (sistema não interagente) das ICS's dos complexos (linha pontilhada azul).

são. Isso porque dependendo da posição da molécula de água a ressonância pode se estabilizar ou desestabilizar com relação ao gás, e ao tomar a média destas contribuições, temos um alargamento dos picos relativos às ressonâncias. Desta forma medidas experimentais de seção de choque integral podem não revelar todos os detalhes do processo de colisão, fazendo deste protocolo uma boa alternativa de interpretação deste tipo de processo.

5.2 Pirimidina em meio aquoso

A molécula de pirimidina é um composto orgânico aromático contendo dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 3 do anel (figura 5.23). É considerada como molécula modelo para o estudo de interações elétron-bases de DNA devido sua similaridade com as bases nitrogenadas do DNA. A pirimidina em fase gasosa apresenta três ressonâncias de forma π^* , suas em mais baixa energia (0,4 e 0,6 eV) e uma terceira em mais alta energia (4,6 eV) [51]. Como sabemos, as moléculas de água com papel de doadora de prótons nas ligações de hidrogênio tendem a estabilizar as ressonância. Para a pirimidina em meio aquoso, mostrou-se que em média temos 2,1 águas fazendo ligações de hidrogênio com a pirimidina [101].

Buscamos investigar se a água seria capaz de suprimir uma ou mais ressonâncias de forma π^* . Esta supressão pode se mostrar de duas formas. A primeira seria observar em cálculos de espalhamento na aproximação SE, apenas duas, ou menos ressonâncias. A segunda opção é que a ressonância apareça na ICS na aproximação SE e vire um estado ligado ao incluir os efeitos de polarização. Como já foi reportado a possível supressão de uma ressonância de caroço excitado em clusters pirimidina hidratados, vamos estudar o espectro de ressonâncias da molécula de pirimidina segundo o protocolo adotado para o

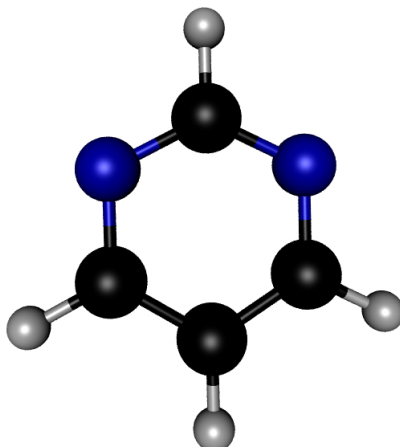


Figura 5.23: Representação esquemática da molécula de pirimidina

furano.

5.2.1 Simulação da fase líquida

Realizamos a simulação no ensemble das pressões (NPT) nas condições normais de temperatura e pressão (CNT⁶). Na caixa de simulação foram dispostas 1000 moléculas de água (solvente) e uma única molécula de pirimidina. As posições iniciais das moléculas foram sorteadas de maneira aleatória. A geometria da pirimidina foi obtida com cálculo de otimização de geometria com teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) de Moller-Plesent e base 6-31G(d) dentro do grupo pontual da molécula (C_{2v}) como implementada no pacote GAMESS.

Os parâmetros do potencial intermolecular são descritos pelos parâmetros OPLS-AA [101], onde as cargas dos sítios foram modificadas afim de de uma melhor descrição do dipolo elétrico da molécula em meio aquoso. Para tanto utilizamos o procedimento CHELPEG, para descrever o meio aquoso, utilizamos o modelo PCM. Tanto os parâmetros quanto as cargas estão descritas na tabela 5.9.

No estágio da termalização temos um total de $1,5 \times 10^8$ passos de Monte Carlo enquanto do estágio de equilíbrio temos $5,0 \times 10^8$ passos. Ao final da simulação analisamos as funções radiais de pares para definir o número de coordenação e as camadas de solvatação e microssolvatação.

A figura 5.24 mostra as funções radiais de pares entre o centro de massa da molécula de pirimidina e o centro de massa das moléculas de água $G(g)_{cm-cm}$, entre os átomos de nitrogênio e os átomos de oxigênio das moléculas de água ($G(r)_{N-O}$), entre os átomos de hidrogênio da pirimidina e átomos de oxigênio das moléculas de água ($G(r)_{H-O}$) e a

⁶T= 298,15 K e P = 1 atm

átomo	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C ₂	0,110	3,750	-0,599
C ₅	0,110	3,750	0,866
C ₄₋₆	0,110	3,700	0,640
N	0,170	3,250	-0,868
H ₂	0,000	0,000	0,214
H ₅	0,000	0,000	-0,039
H ₄₋₆	0,000	0,000	0,007

Tabela 5.9: Parâmetros do potencial OPLS-AA e cargas de cada sitio utilizados para a descrição do potencial intermolecular. C_n representa o carbono na posição *n* do anel, H_n representa o átomo de hidrogênio ligado ao carbono da posição *n*.

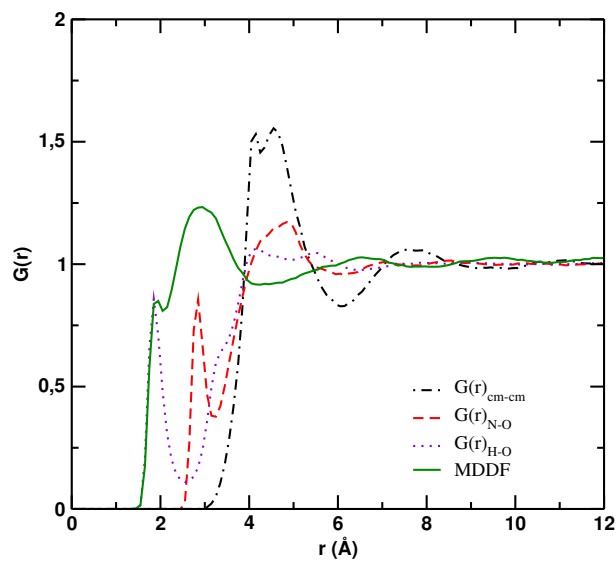


Figura 5.24: Função radial de pares e Função de distribuição de mínima distância para a molécula de pirimidina em água.

função de distribuição de mínima distância entre os átomos da pirimidina e os átomos das águas (MDDF).

A $G(r)_{cm-cm}$ está de acordo com os dados reportados em [101] onde temos dois picos bem pronunciados em torno de 4,0 Å e um terceiro pico em 7,5 Å. Como estamos interessados em particular, no efeito de estabilização das ressonâncias, vamos concentrar nossos esforços nas águas que fazem ligação de hidrogênio com os átomos de nitrogênio da pirimidina. Para tanto observamos a distribuição radial de pares $G(r)_{H-O}$. Observamos um máximo desta distribuição centrada em 2 eV, seguida de um mínimo 2,5 eV. Pela dificuldade de se observar átomos de hidrogênio em experimentos de raio-X, de forma complementar, utilizamos a distribuição $G(r)_{N-O}$ para definir a distância das ligações de hidrogênio [101]. Para esta distribuição temos um máximo em 2,8 Å e um mínimo em 3,2 Å. Este mínimo está dentro da primeira camada de solvatação, como definido pelo mínimo da MDDF em 4,0 eV e pode ser um bom critério para definir as ligações de hidrogênio entre a pirimidina e as moléculas de água.

5.2.2 Seleção de configurações

Da mesma forma que fizemos para o furano, selecionamos as configurações estatisticamente descorrelacionadas, e de forma equivalente obtemos neste processo um espaço amostral de 5000 configurações contendo uma molécula de pirimidina e 1000 moléculas de água.

Para selecionar as moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio com o soluto, definimos para as moléculas de água que tem papel de doadora de prótons, que a distância entre os átomos de hidrogênio da água e os átomos de nitrogênio da pirimidina tenham distância máxima de 3,2 Å, que o ângulo O \dot{H} N seja de no máximo 35° e que a energia mínima entre a água e a pirimidina seja de no mínimo - 0,01 *kcal/mol*. Utilizamos os mesmos critérios geométricos e energético para as águas com papel de aceitadora de prótons nas ligações de hidrogênio, com a diferença que a distância é contabilizada entre o átomo de oxigênio da água e os átomos de hidrogênio da pirimidina e o ângulo definido pelos átomos de carbono e hidrogênio na pirimidina e oxigênio da molécula de água (C \dot{H} O).

Após este processo obtivemos 4679 configurações contendo ao menos uma molécula de água fazendo ligação de hidrogênio com o soluto. As configurações são separadas de acordo com o número de moléculas de água e são mostradas na tabela 5.10

número de LH	número de configurações	%
1	1692	36,16
2	2583	55,20
3	387	8,27
4	17	0,36
total	4679	100

Tabela 5.10: Número de configurações com N moléculas de água realizando ligação de hidrogênio ($N = 1$ a 4)

Embora tenhamos configurações contendo 3 e 4 águas, 91,36% das configurações contém apenas uma ou duas moléculas de água. Desta forma vamos nos concentrar apenas nestas configurações, mesmo porque se há um efeito de supressão da ressonância este efeito deve ocorrer na maioria das configurações para ser detectada experimentalmente.

A figura 5.25 mostra as configurações sobrepostas que contém uma e duas moléculas de água. Podemos perceber que em sua grande maioria as moléculas de água estão localizadas nos átomos de nitrogênio da molécula de pirimidina. Isso nos indica que o efeito de estabilização das ressonâncias deve ser dominante para estas configurações.

Aplicamos para os dois casos a análise de cluster, utilizamos para tanto um valor de δ de 3,4 Å. Para as configurações contendo uma molécula de água, temos a formação de quatro cluster. Os dois primeiros cluster, figura 5.26 contém 99,52 % de todo o espaço amostral de forma que trataremos somente deles.

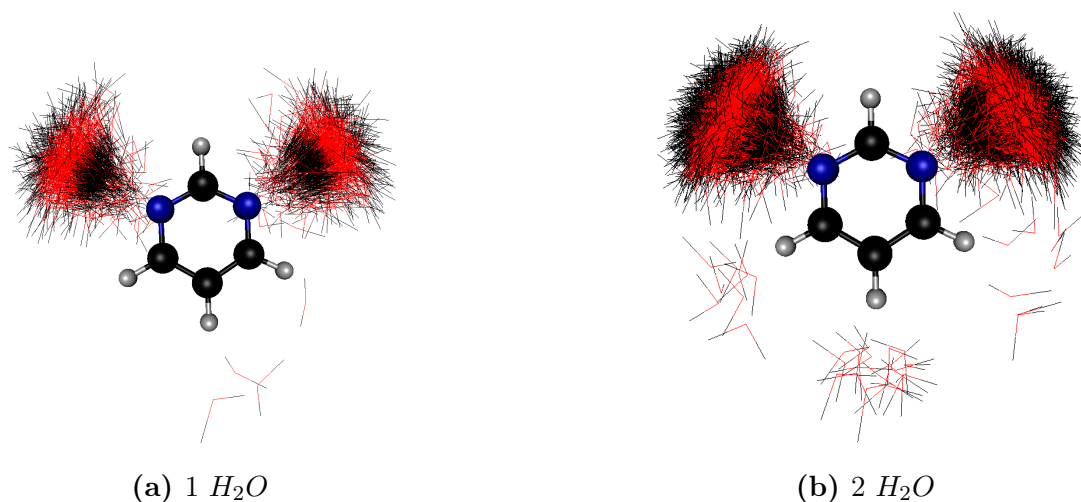


Figura 5.25: Representação das configurações contendo (a) uma molécula de água e (b) duas moléculas de água

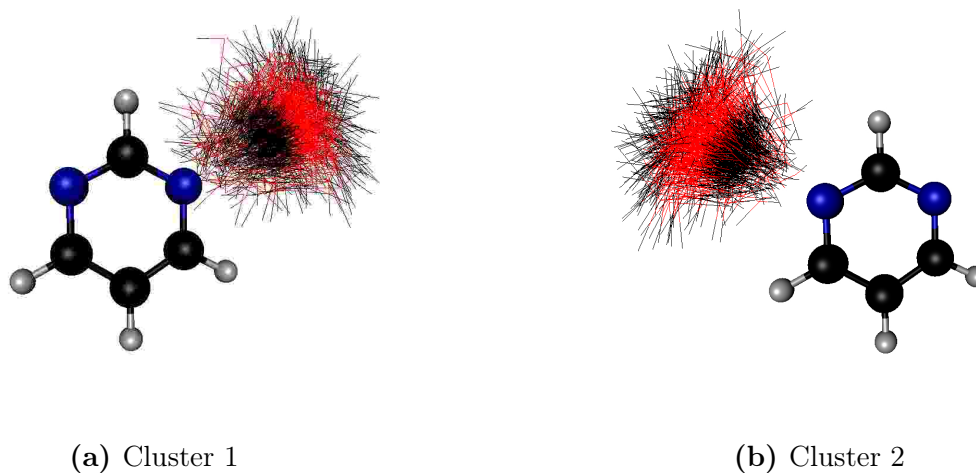


Figura 5.26: Dois primeiros cluster das configurações contendo uma molécula de água

Como os clusters formados são simétricos, tomaremos como representante da configurações contendo uma molécula de água a configuração representante do cluster 1, indicada na figura 5.27. Esta configuração será utilizada nos cálculos de espalhamento.

Para as configurações contendo duas moléculas de água, a análise de cluster nos fornece a separação do espaço amostral em 5 clusters, sendo que o primeiro contém mais de 90% das configurações. Neste cluster as moléculas ligam-se a diferentes átomos de nitrogênio do soluto. A figura 5.28 mostra a configuração representante do cluster que será utilizada nos cálculos de espalhamento.

5.2.3 Cálculos de espalhamento

Foram realizados cálculos de espalhamento para a molécula de pirimidina em fase gasosa e para os dois complexos hidratados selecionados na seção anterior. Para a piri-

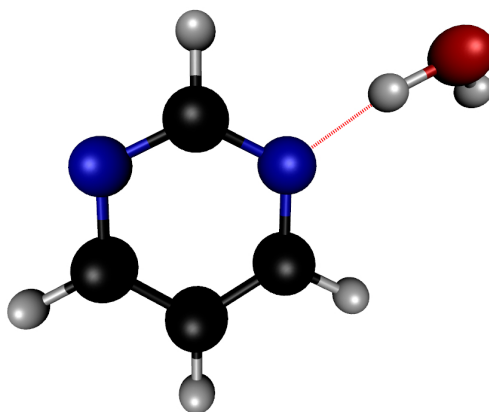


Figura 5.27: Representação gráfica da configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo uma molécula de água.

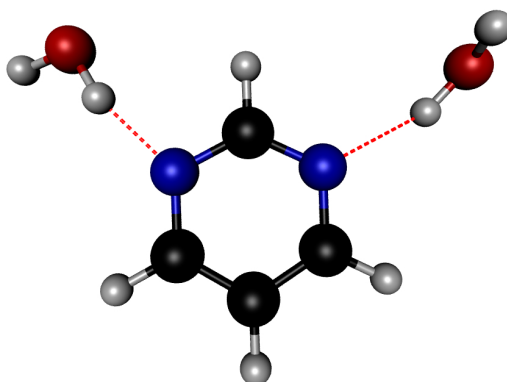


Figura 5.28: Representação gráfica da configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo duas molécula de água.

midina em fase gasosa utilizamos a mesma geometria obtida para fase gasosa. Em todos os cálculos usamos os pseudopotenciais de BHS para representar os elétrons de caroço dos átomos pesados, enquanto os elétrons de valência são representados pelo conjunto de funções de base descritos na tabela 5.11. Para os átomos de hidrogênio utilizamos a base 4s/3s com a adição de uma função do tipo p de expoente 0,75 (da mesma forma feita para a molécula de furano).

Os cálculos foram realizados na aproximação SE sem considerar o efeito de longo alcance do dipolo permanente dos sistemas. Embora a aproximação SE não retrate a posição das ressonâncias de forma correta, ela pode nos fornecer informações sobre a tendência de estabilização das ressonâncias e com auxílio de cálculos de estrutura eletrônica podemos inferir sobre uma possível supressão de uma ressonância de forma.

A figura 5.29 mostra a decomposição da seção de choque elástica para o espa-

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio	Expoente Nitrogênio
s	12,49628	16,05878	17,56734
s	2,470286	5,920242	3,423615
s	0,614028	1.034907	0,884301
s	0,184028	0.316843	0,259045
s	0,039982	0.065203	0,557080
p	4.911060	10.14120	7,050692
p	1.339766	2.782999	1,910543
p	0.405869	0.841004	0,579261
p	0.117446	0.232939	0,165395
d	0.603592	0.756793	0,403039
d	0.156753	0.180759	0,091192

Tabela 5.11: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para os átomos de Carbono e Oxigênio e Nitrogênio

lhamento de elétrons pela molécula de pirimidina em fase gasosa. Podemos observar a formação de três ressonâncias π^* . A primeira ressonância ocorre para 2,1 eV de energia do elétron incidente e pertence a simetria A_2 . Para a simetria B_1 temos duas outras ressonâncias uma centrada em 2,7 eV e outra em 8,7 eV. Lembramos que para a aproximação SEP estas ressonâncias são observadas em 0,4, 0,6 e 4,6 eV respectivamente [51].

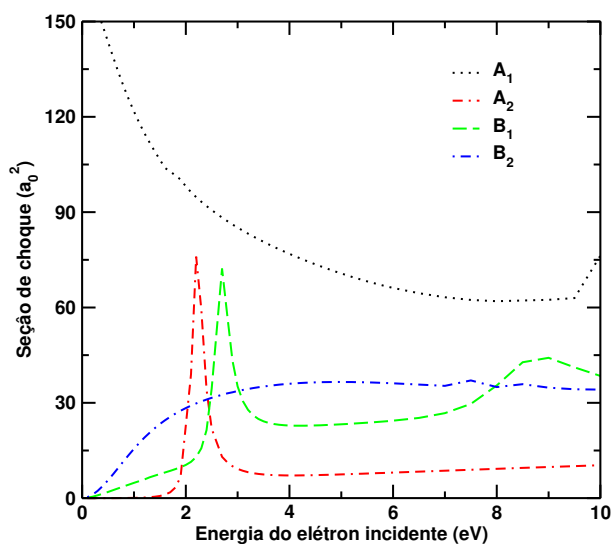


Figura 5.29: Decomposição por simetria da seção de choque na aproximação SE da molécula de pirimidina dentro do grupo pontual C_{2v} .

Na figura 5.30 mostramos a seção de choque para os complexos hidratados contendo uma e duas moléculas de água. Para os dois complexos observamos as três ressonâncias da pirimidina, o que em princípio, indica que não há supressão de nenhuma das ressonâncias de forma π^* . Como esperado as ressonâncias encontram-se em energias inferiores das ressonâncias em fase gasosa. Para o complexo com uma molécula de água, a diferença em energia da primeira ressonância é de 0,4 eV, enquanto para a segunda e terceira ressonância

esta diferença é de 0,3 e 0,5 eV respectivamente. Para a pirimidina com duas moléculas de água o efeito de estabilização é acentuado pela presença de duas moléculas de água ligando-se ao soluto. Neste caso a diferença em energia entre as ressonâncias se torna um pouco mais significativa. Esta diferença é de aproximadamente 0,6 eV para as três ressonâncias.

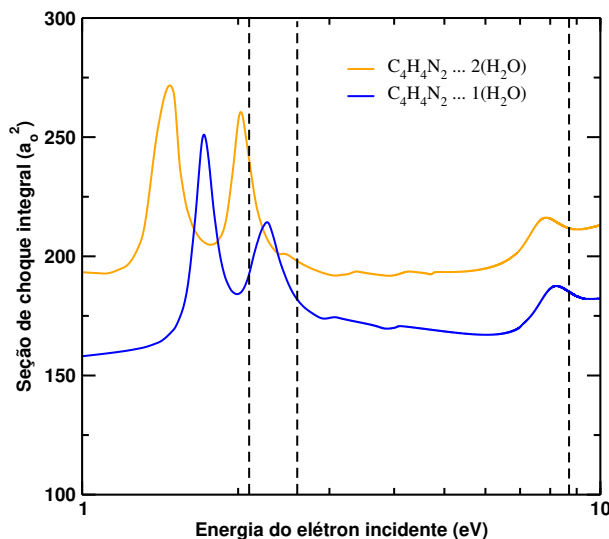


Figura 5.30: Seção de choque integral elástica para os complexos hidratados. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições das ressonâncias da pirimidina em fase gasosa na aproximação SE.

Em alguns casos é possível que uma ressonância observada na aproximação SE vire um estado ligado quando consideramos a aproximação SEP. Isso por exemplo é observado para a molécula de CCl_4 [102]. Uma ferramenta comumente utilizada para auxiliar na interpretação dos dados obtidos em cálculos de espalhamento é a relação empírica de escala [103]. Embora as energias dos orbitais obtidas em cálculos de estrutura eletrônica da molécula não seja diretamente ligado com a posição da ressonância, é possível relacionar as energias dos orbitais vazios (VOE^7) com as energias da ressonâncias (VAE^8) no espírito do teorema de Koopmans. Em particular para as ressonâncias π^* [103] temos:

$$VAE = 0,64795 \times VOE - 1,4298 \quad (5.4)$$

O uso desta relação empírica requer a otimização de geometria e o cálculo de energia dos orbitais com bases e níveis de cálculos bem definidos. Assim sendo, efetuamos cálculos de estrutura eletrônica para a pirimidina em fase gasosa e para os dois complexos hidratados. Os cálculos foram realizados com MP2/6-31G(d) e os orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias são mostrados na figura 5.31. Os valores de VAE obtidos através da equação 5.4 são mostrados na tabela 5.12

⁷do inglês *virtual orbital energy*

⁸do inglês *vertical attachment energy*

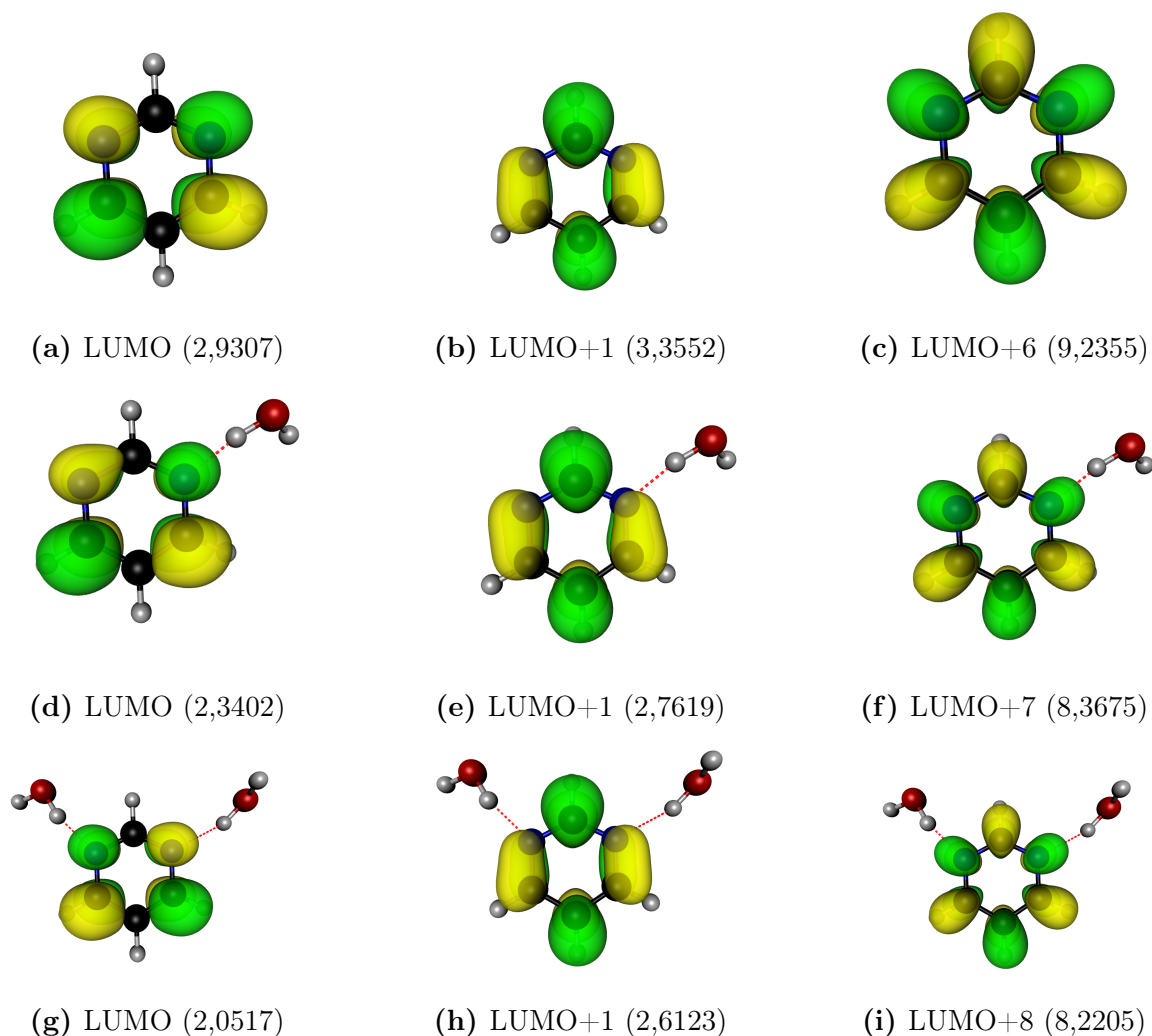


Figura 5.31: Orbitais desocupados responsáveis pela formação das ressonâncias. Painel superior: pirimidina gás. Painel central: pirimidina com uma água. Painel inferior: pirimidina com duas moléculas de água. Para cada orbital o valor em parêntesis indica a energia do mesmo em eV.

	VAE (eV)	SMC [51]
π_1^*	0,46	0,4
π_2^*	0,74	0,6
π_3^*	4,55	4,6

Tabela 5.12: Valores calculados das posições das ressonâncias via relação de escala e posições das ressonâncias obtidas pelo método SMC na aproximação SEP.

Como visto na tabela 5.12 a relação empírica de escala nos dá posições das ressonâncias muito próximas das obtidas com o método SMC na aproximação SEP. Em princípio não podemos aplicar a relação de escala para os complexos pirimidina-água, uma vez que ao otimizar a geometria destes complexos, perdemos as informações da simulação da fase líquida. No entanto devemos lembrar que a geometria da pirimidina em fase líquida permaneceu rígida durante a simulação.

Podemos admitir neste caso que a geometria da pirimidina encontra-se otimizada para o conjunto de funções de base utilizadas para a relação de escala. Um outro argumento para utilizar a relação empírica de escala é que os orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias π^* estão bem localizadas na molécula de pirimidina e possuem formato muito semelhante à pirimidina em fase gasosa.

Aplicando então a relação de escala para os sistemas hidratados obtemos as posições aproximadas das ressonâncias como mostrado na tabela 5.13.

	VAE (eV)	
	$(H_2O)_1$	$(H_2O)_2$
π_1^*	0,08	-0,1
π_2^*	0,36	0,26
π_3^*	3,99	3,82

Tabela 5.13: Valores calculados das posições das ressonâncias via relação de escala.

Os valores das ressonâncias obtidos via relação de escala indicam que para o o complexo de pirimidina contendo duas moléculas de água, a primeira ressonância π^* deve virar um estado ligado. Assim sendo indicações de que a água é capaz de suprimir ressonâncias de forma π^* . Claramente mais cálculos são necessários para corroborar com a relação de escala.

5.3 Diclorometano em meio aquoso

Com o objetivo de estudar o efeito da microssolvatação em ressonâncias de forma do tipo σ^* , procuramos por uma molécula alvo simples que possua ao menos uma ressonância de forma deste tipo. Para esta molécula modelo, devemos ter a ressonância σ^* em baixa energia, para evitar problemas como com a ressonância σ^* do furano, que por estar em alta energia não somos capaz de tirar conclusões a respeito da mesma. Com este cenário em mente, optamos pela molécula de diclorometano CH_2Cl_2 , representado na figura 5.32. Para o diclorometano, Chu e Burrow[104] reportaram a seção de choque de dissociação por captura eletrônica com um pico em 0,48 eV, sendo que os mesmos autores, reportaram a formação de duas ressonâncias em energias de 1,23 e 3,38 eV. Aflatooni e coautores [105] mostraram um pico de dissociação pelo elétron aprisionado em 0,43 eV e uma ressonância σ^* em 1.01 eV. Nesta seção aplicamos o protocolo proposto neste capítulo para o estudo de colisões de elétrons de baixa energia por moléculas de diclorometano. Os detalhes dos procedimentos já foram especificados, sendo que nas subseções subsequentes daremos somente os detalhes particulares para o caso estudado

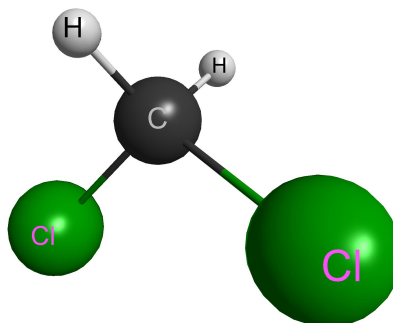


Figura 5.32: Representação gráfica da molécula de diclorometano

5.3.1 Simulação da fase líquida

Para a simulação em fase líquida utilizamos simulação de Monte Carlo conforme implementado no pacote DICE. A simulação foi conduzida no ensemble NPT, nas CNTP⁹ com uma molécula de soluto e 1000 moléculas de água. A geometria do alvo foi obtida a partir de um cálculo de otimização de geometria com nível de teoria MP2/6-31G(d), como implementado no pacote GAMESS, e foi obtida dentro do grupo pontual C_{2v} do qual a molécula de diclorometano pertence.

A interação intermolecular é descrita pelo potencial de Lennard-Jones somado a um potencial Coulombiano e é esfericamente truncada em uma raio de corte de 15,54Å. Para as moléculas de água, utilizamos o modelo SPC/E, enquanto para o diclorometano os parâmetros do potencial de interação são descritos pelos parâmetros descritos na referência [106] e são apresentados na tabela 5.14. As cargas de cada sitio foram obtidas pelo *fitting* do potencial eletrostático do diclorometano em solução aquosa utilizando o procedimento CHELPG. O potencial eletrostático, a distribuição de cargas e o momento de dipolo foram obtidos com cálculos de mecânica quântica em nível MP2/aug-cc-pVDZ, e considerando o meio aquoso como modelo do contínuo polarizável (PCM).

átomo	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)	q (e)
C	0,13700	3,4100	-0,0954
Cl	0,2800	3,4500	-0,1421
H	0,4000	2,4000	0,1898

Tabela 5.14: Parâmetros do potencial intermolecular para os átomos do diclorometano.

A simulação foi realizada em dois estágios, a termalização com 150 passos de resfri-

⁹Condições Normais de Temperatura e pressão

amento e um total de $1,5 \times 10^8$ passos de Monte Carlo e o estágio de equilíbrio com $5,0 \times 10^8$ passos. Ao final da simulação obtemos a distribuição radial de pares entre o centro de massa do diclorometano e o centro de massa das moléculas de água ($G(r)_{cm-cm}$), além da distribuição radial de pares entre os hidrogênios da molécula de diclorometano e o átomo de oxigênio da molécula de água. As duas distribuições estão mostradas na figura 5.33.

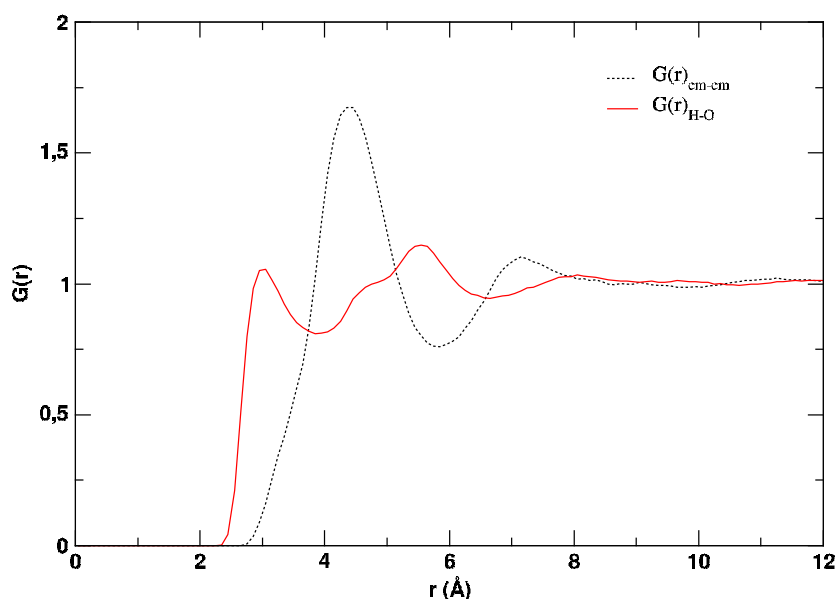


Figura 5.33: Distribuição radial de pares entre o centro de massa do soluto-solvente ($G(r)_{cm-cm}$), e entre os átomos de hidrogênio do soluto e oxigênio do solvente ($G(r)_{H-O}$).

A distribuição radial de pares entre os centros de massa inicia em 2,8 Å e possui um máximo em 5,2 Å, seu primeiro mínimo em 6 Å. A região entre 2,8 e 6 Å pode ser definida como a primeira camada de solvatação. Definir a distância entre as ligações de hidrogênio tomando a $G(r)_{cm-cm}$ não é a forma mais adequada. Isso por que, as ligações de hidrogênio entre a molécula de diclorometano e as molécula de água só podem ocorrer entre o átomo de hidrogênio do soluto e o átomo de oxigênio do solvente¹⁰. Desta forma recorreremos para a distribuição radial de pares entre o hidrogênio do soluto e o oxigênio do solvente. Observando a $G(r)_{H-O}$ na figura 5.33 nota-se um máximo em 3,0 e um primeiro mínimo em torno de 4,0 . Para a definição das ligações de hidrogênio entre o diclorometano e a água tomaremos a distância de 4,0 como critério para definir tais ligações.

¹⁰Em geral átomos de cloro não formam ligações de hidrogênio devido ao seu grande raio atômico.

5.3.2 Seleção de configurações

Primeiramente selecionamos das 5×10^8 configurações, as espaçadas em um intervalo de 100 em 100, obtendo desta forma 5×10^3 configurações estatisticamente decorrelacionadas em aproximadamente 50 %. Para cada uma das configurações selecionamos somente o soluto e as moléculas de solvente que fazem ligações de hidrogênio. Para este caso em particular os critérios geométricos-energéticos são : $r_{max} = 4,0$, $\theta_{max} = 35^\circ$ e $E_{min} = -0,01$.

Após este procedimento obtemos 3801 configurações contendo de 1 à 5 moléculas de água como indicado na tabela hb-cl. Para este sistema vamos considerar somente configurações contendo uma e duas moléculas de água. Desta forma vamos tratar 87,86 % do espaço amostral.

número de LH	número de configurações	%
1	2019	53,11
2	1321	34,75
3	409	10,76
4	49	1,29
5	2	0,05
total	3801	100

Tabela 5.15: Numero de configurações com N moléculas de água realizando ligação de hidrogênio ($N = 1$ a 5)

A figura 5.34 mostra as configurações contendo uma e duas águas sobrepostas. Tanto para as configurações contendo uma água quanto para as configurações contendo duas, fica claro a "preferencia" da água em ligar-se aos átomos de hidrogênio, tendo assim papel de aceitadora de prótons na ligação com o diclorometano.

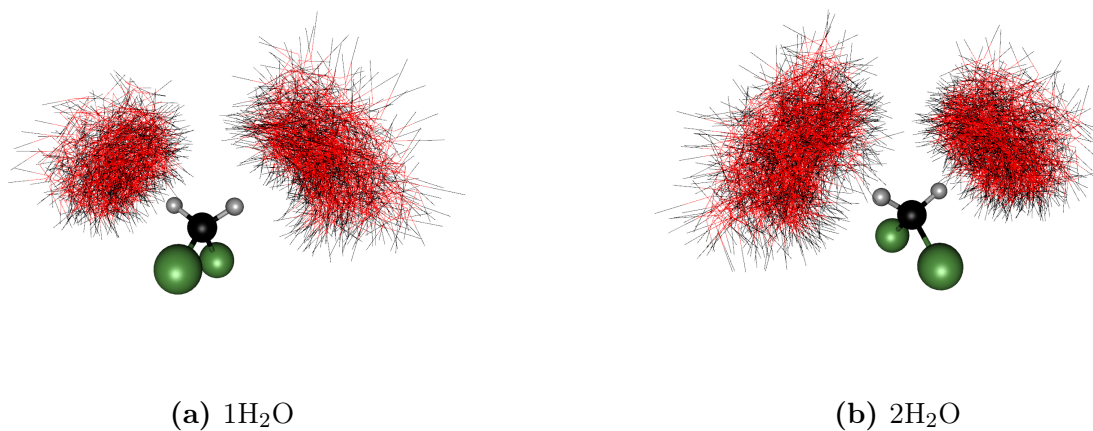


Figura 5.34: sobreposição das configurações que contém moléculas de água fazendo ligação de hidrogênio com o soluto.

Balizamos primeiramente a análise de cluster para as configurações contendo

apenas uma molécula de água. Para este sistema utilizamos $\delta = 3,0$, separando as configurações em dois clusters simétricos em torno dos átomos hidrogênio do soluto, como mostrado na figura 5.35. O primeiro cluster contém 1011 configurações, enquanto o segundo cluster contém 997 configurações

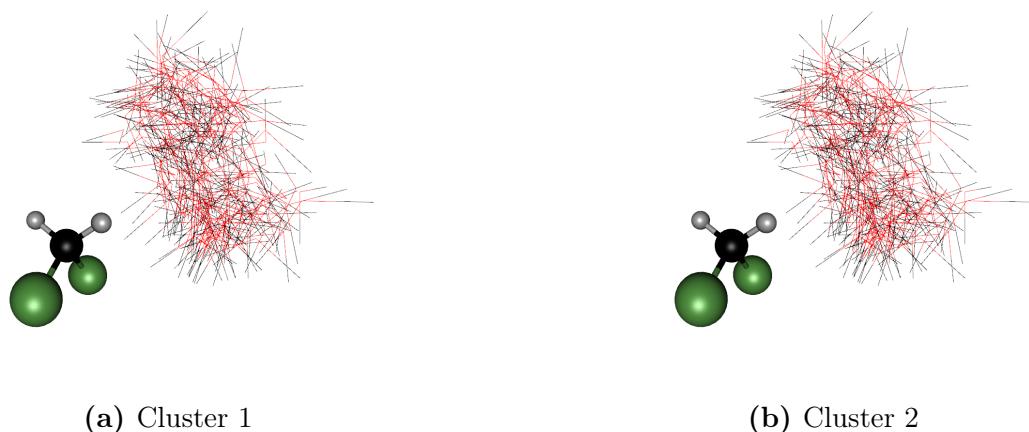


Figura 5.35: Os dois primeiros clusters contendo uma molécula de diclorometano e uma molécula de água

Como os dois clusters são simétricos vamos trabalhar somente com o representante do primeiro cluster. Esta configuração está representada na figura 5.36.

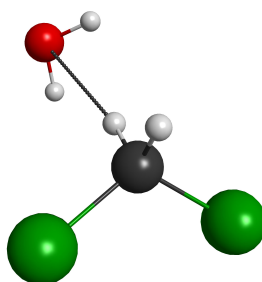


Figura 5.36: Configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo somente uma molécula de água.

Para as configurações contendo duas moléculas de água aplicamos a análise de cluster com $\delta = 3,0$. Neste caso temos a formação de 5 clusters, conforme a tabela 5.16

Para o cluster 1 as moléculas de água ligam-se cada uma delas, em átomos de hidrogênio distintos do soluto, para os clusters 2 e 3 as duas moléculas de água estão nas proximidades de um único átomo de hidrogênio do diclorometano, conforme mostrado na figura 5.37. Os demais clusters contêm uma das moléculas de água nas proximidades de um dos hidrogênios e uma nas proximidades dos átomos de cloro.

	número de configurações	%
Cluster 1	911	68,96
Cluster 2	148	11,20
Cluster 3	141	10,67
Cluster 4	59	4,47
Cluster 5	45	3,40
total	1321	100

Tabela 5.16: Numero de configurações com N moléculas de água realizando ligação de hidrogênio ($N = 1$ a 5)

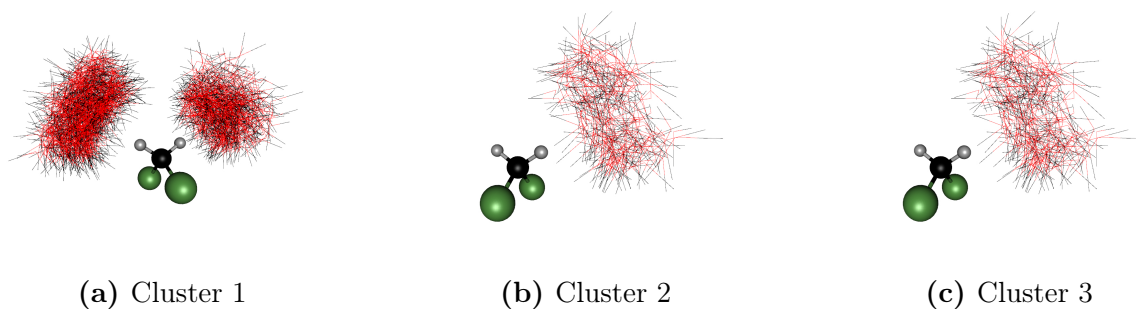


Figura 5.37: Configurações sobrepostas separadas em clusters. A quantidade de configurações em cada cluster é mostrado na tabel 5.16

O representante do cluster 2 está representado na figura 5.38, podemos perceber que apesar de ter passado pelo critério de ligação de hidrogênio, uma das moléculas de água faz ligação de hidrogênio com a segunda molécula de água e não com o soluto. Isso ocorre devido a dificuldade de determinar a r_{max} a partir das funções radiais de pares, o que nos levou a superestimar a distância das ligações soluto-solvente.

Desta forma optamos por trabalhar, para as configurações contendo duas moléculas de água, somente com o cluster 1. A configuração representante deste cluster está representada na figura 5.39.

5.3.3 Cálculos de espalhamento

Para os cálculos de espalhamento utilizamos o método SMC-PP. A geometria do alvo é mantida como vinda do processo de seleção de configurações descrito na subseção anterior. Nos cálculos de espalhamento utilizamos os pseudo potenciais BHS pra substituir os elétrons de caroço, e os elétrons de valência dos átomos de C, O e Cl são representados funções gaussianas-cartesianas conforme a tabela 5.17.

Os elétrons dos átomos de hidrogênio são representados pelo conjunto de base $4s/3s$, com a adição de uma função do tipo p de expoente 0,75. Apresentamos os cálculos na aproximação SE. Como o efeito do momento de dipolo não muda a posição das ressonâncias, não realizamos o procedimento de Born-Closure. Para os cálculos de espalhamento do diclorometano em fase gasosa, utilizamos a mesma geometria da simulação

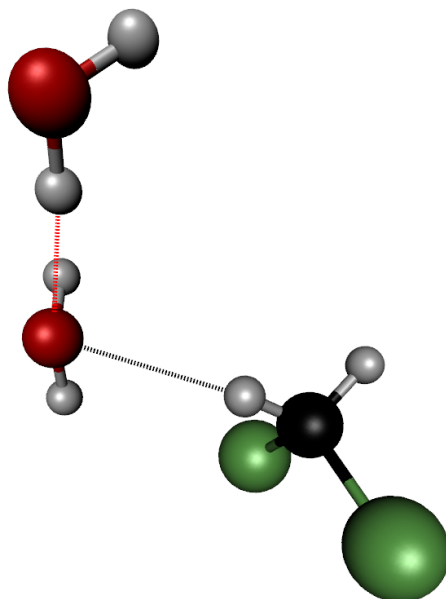


Figura 5.38: Configuração representante do cluster 2 para as configurações contendo duas moléculas de água.

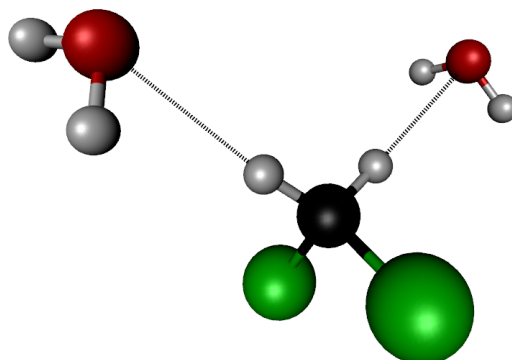


Figura 5.39: Configuração representante do cluster 1 para as configurações contendo duas moléculas de água.

MC, e para facilitar a comparação com os complexos micro hidratados, consideramos gás dentro do grupo pontual C_1 .

A figura 5.40 mostra a seção de choque integral elástica para o diclorometano em fase gasosa e para os dos complexos selecionados, um contendo apenas uma molécula de água e o outro contendo duas moléculas de água.

O diclorometano gasoso, apresenta duas ressonâncias de forma σ^* . Na aproximação SE estas ressonâncias são formadas em 4,0 e 5,8 eV de energia do elétron incidente. Os dois primeiros orbitais vazios são os responsáveis pelo aprisionamento do elétron do contínuo e são representados na figura 5.41. Estes orbitais foram obtidos em cálculos de estrutura eletrônica na aproximação MP2/6-31G(d) como implementado no pacote GAMESS.

Tipo	Expoente Carbono	Expoente Oxigênio	Expoente Cloro
s	12,49628	16,05878	10,49065
s	2,470286	5,920242	6,836599
s	0,614028	1,034907	2,420592
s	0,184028	0,316843	0,513579
s	0,039982	0,065203	0,188863
s			0,062954
p	4,911060	10,14120	6,037205
p	1,339766	2,782999	2,012401
p	0,405869	0,841004	0,686842
p	0,117446	0,232939	0,218056
p			0,071193
d	0,603592	0,756793	0,403039
d	0,156753	0,180759	

Tabela 5.17: Conjunto de funções de base gaussiana-cartesiana empregadas para os átomos de carbono e oxigênio e nitrogênio

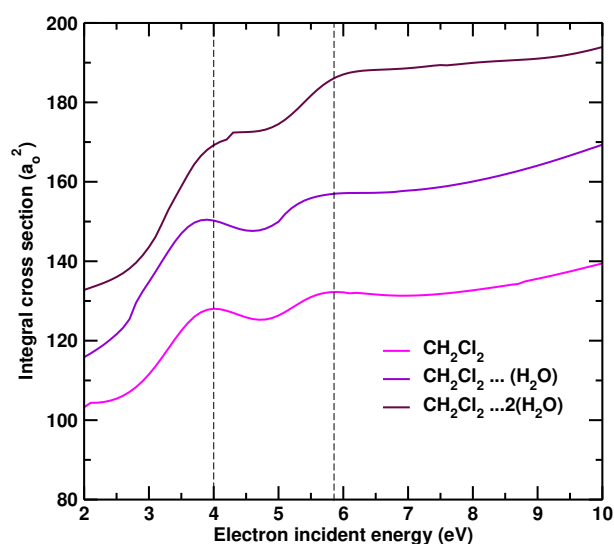


Figura 5.40: Seção de choque integral na aproximação estático-troca para a molécula de diclorometano gás (linha sólida magenta), e para os dois complexos hidratados com uma (linha sólida violeta) e duas (linha sólida marrom) moléculas de água .

Comparando as ICS dos sistemas hidratados com a ICS em fase gasosa, nota-se algumas diferenças. A primeira, já esperada, é a diferença em magnitude da ICS, decorrente da adição de centros espalhadores no alvo. A adição de uma molécula de água ao diclorometano aumenta em aproximadamente 30% a ICS quando comparada com a fase gasosa. Como mencionado anteriormente, estamos trabalhando somente com complexos onde a água tem papel de aceitadora nas ligações de hidrogênio. Para estes casos até agora sabe-se que as ressonâncias (π^*) devem se desestabilizar, entretanto para o complexo contendo um molécula de água é perceptível que, as duas ressonâncias σ^* encontram-se em energias menores do que as ressonâncias da molécula em fase gasosa. A



Figura 5.41: Os dois primeiros clusters contendo uma molécula de diclorometano e uma molécula de água

primeira ressonância ocorre e 3,8 eV e a segunda em aproximadamente 5,5 eV.

Para o complexo contendo duas moléculas de água as duas ressonâncias parecem estar ligeiramente deslocadas para energias maiores. A diferença entre as posições das ressonâncias são pequenas, e estão dentro do erro de 0,2 eV ocasionado pelo método de seleção. Para investigar um pouco mais estes sistemas realizamos para os complexos, cálculos de estrutura eletrônica para os complexos hidratados afim de verificar seus orbitais vazios e mapear as energias dos mesmos. Os cálculos foram feitos em mesmo nível de aproximação e mesma base para os cálculos do soluto em fase gasosa. Os orbitais responsáveis pela captura do elétron e formação das ressonâncias estão representados na figura 5.42.

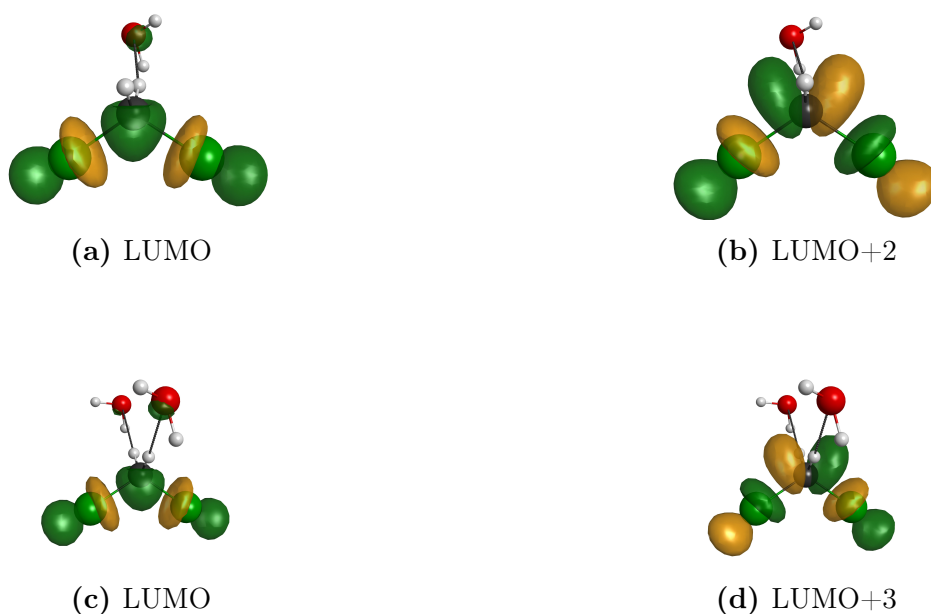


Figura 5.42: Orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias de forma σ^* . Painel superior: Diclorometano com uma molécula de água. Painel Inferior: Diclorometano com duas moléculas de água

Embora com mesmo formato os orbitais possuem energias distintas e não são mais os dois primeiros orbitais vazios. Para o complexo com uma água, há um orbital centrado principalmente na molécula de H_2O . Para o complexo com duas moléculas de água existem dois orbitais entre os VO responsáveis pela formação da ressonância.

A figura 5.43 mostra um gráfico das energias dos primeiros orbitais vazios para o diclorometano em fase gasosa e para seus sistemas hidratados com uma e duas moléculas de água.

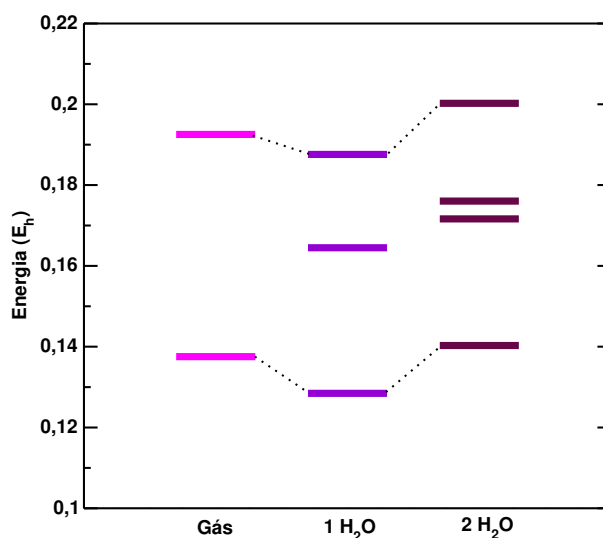


Figura 5.43: Gráfico de energia dos orbitais vazios para o diclorometano em fase gasosa e nos dois complexos hidratados.

Nota-se que ao adicionar uma molécula de água, a energia dos orbitais relativos a formação das ressonâncias σ^* ficam em energias mais baixas do que a dos orbitais responsáveis pela formação das ressonâncias em fase gasosa. Em contrapartida quando adicionamos duas moléculas de água, os orbitais possuem energias mais altas do que a do composto em fase gasosa. Isso suporta a hipótese de que a diferença em energia das ressonâncias apresentadas nas ICS tem origem física e não são fruto de um erro na seleção das configurações.

A análise da Carga de Mulliken revela que para os complexos hidratados as cargas do soluto são ligeiramente negativas, o que se espera que ocorra quando a água tem papel de aceitadora de prótons na ligação de hidrogênio. Contudo esta análise não revela, para as ressonâncias σ^{*11} a tendencia de estabilização/desestabilização das mesmas.

Para o diclorometano gás e para os complexos hidratados realizamos cálculos de espalhamento na aproximação SEP. Para representar os orbitais de partícula e de espalhamento (tanto para fase gasosa quanto para os sistemas mirossolvatados), utilizamos MVO's de carga +6. Para o soluto em fase gasosa utilizamos todos os dez orbitais ocupados como orbitais de buraco e os 40 primeiros MVO's como orbitais de partícula e

¹¹Para as ressonâncias π^* esta análise ainda se mostra útil

de espalhamento. Permitimos o acoplamento de spin singlete e tripleto nas excitações virtuais. Desta forma obtemos 16101 CFS.

Para ter uma descrição balanceada da polarização, e comparar os resultados do soluto microssolvatados e em fase gasosa, optamos por gerar o mesmo número de CFS para os complexos hidratados. Desta forma tomamos somente os 10 últimos orbitais ocupados como orbitais de buraco e os 40 primeiros MVO's ocupados como orbitais de partícula e espalhamento, obtendo desta forma o mesmo número CFS.

As seções de choque integral para a aproximação SEP são mostrados na figura 5.44.

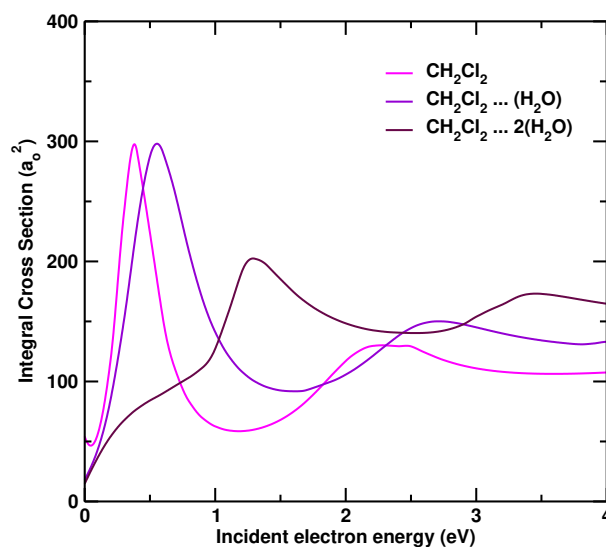


Figura 5.44: Seção de choque elástica integral na aproximação SEP. As Seções de choque foram obtidas de forma usual. Os cálculos contém mesmo número de CSF.

Para o diclorometano gás temos as duas ressonâncias de forma σ^* centradas em 0,39 e 2,3 eV, em bom acordo com os dados experimentais [104]. Para o complexo com uma molécula de água as ressonâncias encontram-se centradas em 0,55 e 2,7 eV respectivamente. Já para o complexo com duas moléculas de água as ressonâncias ocorrem para 1,3 e 3,5 eV de energia do elétron incidente. Para este nível de aproximação e de cálculo em especial que as posições das ressonâncias não condizem com os cálculos na aproximação SE. Isso tem pouco haver com a física do problema e revela uma inconsistência na forma com que geramos as CFS para a polarização dos complexos com água.

Winsted e McKoy [107] em um trabalho com moléculas de etano (C_2H_4) propõem a utilização de orbitais localizados para a descrição da polarização. Neste trabalho os autores realizaram cálculos de espalhamento utilizando o método SMC, com o alvo sendo composto de um par de moléculas e etileno separados por 4 Å na direção da ligação C-C e 5 Å na direção perpendicular à direção da ligação C-C. Mostrou-se que para este sistema fictício, o uso de orbitais localizados combinados a uma seleção específica das excitações virtuais geram uma boa descrição da posição da ressonância com um menor

custo computacional (Isso vem do fato de serem utilizados um menor número de CFS.). Neste caso as excitações buraco-partícula são permitidas somente se os orbitais estiverem centrados no mesmo monômero.

Neste sentido, mapeamos os orbitais ocupados e os MVO ¹² centrados somente no diclorometano. Para os dois complexos hidratados temos dez orbitais centrados no soluto como orbitais de buraco e os 40 MVO's de mais baixa energia centrados no soluto como orbitais de partícula e de espalhamento. Permitimos nestas excitações o acoplamento de spin singlete e tripleto. Obtivemos assim 16101 CFS. As seções de choque integral elástica neste esquema de excitação soluto-soluto para os complexos hidratados são mostradas na figura 5.45

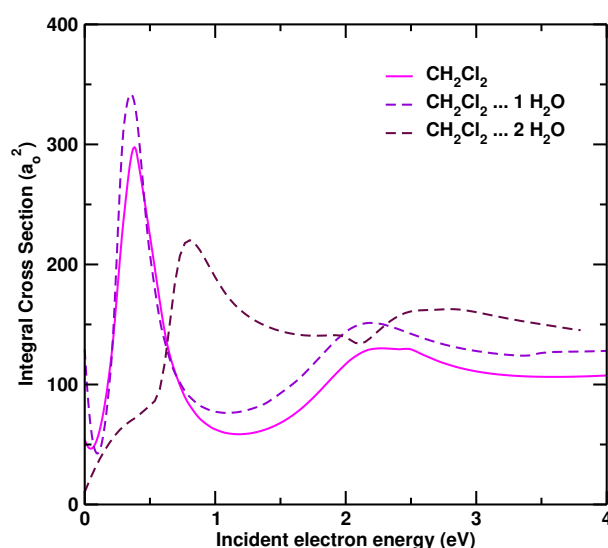


Figura 5.45: Seção de choque elástica integral na aproximação SEP. As Seções de choque foram obtidas permitindo excitações virtuais simples do tipo buraco-partícula soluto-soluto. Os cálculos contém aproximadamente o mesmo número de CSF.

Neste modelo de polarização, o complexo contendo uma molécula de água apresenta as ressonâncias de forma σ^* em 0,35 e 2,1 eV de energia do elétron incidente. Para o complexo com duas águas as ressonâncias encontram-se centradas em 0,81 e 2,7 eV respectivamente.

Podemos perceber que este esquema de polarização está de acordo com os cálculos na aproximação SE e com os cálculos de estrutura eletrônica. Tomamos desta forma que este modelo de polarização descreve bem as ressonâncias de sistemas microssolvatados.

Para o complexo com uma água percebe-se que as ressonâncias se estabilizam levemente, contudo ao adicionar uma segunda molécula de água as ressonâncias são desestabilizadas ocorrendo em energias superiores àquelas em estado gasoso. Apesar da diferença em energia da primeira ressonância σ^* entre o complexo com uma e com duas águas ser apenas de 0,5 eV a largura a meia altura da primeira ressonância do complexo

¹²Utilizamos os MVO's gerados a partir do ânion de carga +6 por serem bem localizados.

com duas águas é quase o dobro quando comparada com o complexo com uma molécula de água. Isso pode ser interpretado como sendo um efeito de estabilização do ânion formado durante a colisão. Em outras palavras, quando temos a presença de duas moléculas de água, o ânion passa a ter um menor tempo de vida, sendo que a probabilidade de um dissociação é reduzida drasticamente, favorecendo a ejeção do elétron aprisionado.

Considerações finais

Apresentamos cálculos de espalhamento elástico de elétrons de baixa energia para sistemas em fase gasosa e líquida. O uso do método multicanal de Schwinger aplicado em cálculos de colisões de elétrons de baixa energia por alvos moleculares em fase gasosa é muito bem estabelecido, de forma que a contribuição do presente trabalho esta voltada para a aplicação do método no estudo de novos alvos moleculares, afim de auxiliar a compreensão do efeito de metilação de anéis aromáticos, e investigar a influencia da posição do grupo metil no anel aromático (benzeno). Foram alvos deste estudo as moléculas de tolueno e os três isômeros de xileno. O estudo destes sistemas foram realizados em conjunto com dados experimentais, o que corroboram para a interpretação dos cálculos teóricos. Os cálculos teóricos revelam a formação de três ressonâncias de forma π^* na colisão de elétrons de baixa energia por moléculas de tolueno. A posição das ressonâncias na aproximação SEP encontram-se em bom acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura. Apresentamos também a seção de choque diferencial para energias entre 1,0 e 20 eV do elétron incidente. Ao comparar com os dados experimentais encontramos um bom acordo quantitativo e qualitativo para as seções de choque diferenciais, integral elástica e de transferência de momento.

Para os isômeros meta-, para- e orto-xileno realizamos cálculos de espalhamento afim de obter o espectro de ressonâncias destes sistemas. Para os três isômeros identificamos também a formação de três ressonâncias de forma π^* . Para os xilenos as seções de choque diferenciais obtidas através de cálculos teóricos etão em bom acordo com os dados experimentais, em especial para valores superiores a 5,0 eV de energia do elétron incidente. Entretanto esta concordância entre dados experimentais e cálculos teóricos não é refletida nas seções de choque integrais elásticas e de transferência de momento. A diferença chega a ser de 30 %, mesmo em regiões onde as seções de choque diferencias estão em bom acordo. Atribuímos esta discrepância entre dados teóricos e cálculos diferencias a problemas na extrapolação dos dados experimentais de DCS para baixos e altos ângulos.

Comparando as seções de choque integral do benzeno, tolueno e xileno, observamos que a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo metil, causa um aumento de aproximadamente 20 % na magnitude da seção de choque integral para energias superiores a 10 eV. Para energias inferiores a 10 eV, a adição de um grupo metil ao benzeno, quebra a degenerescência dos dois primeiros orbitais vazios da molécula, o que reflete na formação de duas ressonâncias em torno de 1,0 eV. Quando comparamos aos isômeros de xileno entre si, observamos pouca diferença com relação às posições das ressonâncias, entretanto é notória a diferença de largura de algumas delas. Para a primeira ressonância π^* do o-xileno e do p-xileno a diferença em energia é de 0,32 eV, enquanto a diferença na largura da ressonância é dez vezes superior para o o-xileno. Para a segunda ressonância a diferença em energia entre estes isômeros é de 0,8 eV, sendo que a diferença na largura da ressonância do o-xileno é aproximadamente cinco vezes menor que a do p-xileno. Isso reflete na formação do íon temporário formado durante o processo de colisão do elétron com os isômeros, sendo que a posição relativa dos grupos metil no anel podem levar a diferentes desdobramentos do processo de interação elétrons-molécula.

Para estudar sistemas em fase líquida e verificar o efeito da microssolvatação no espectro de ressonâncias de moléculas elaboramos um protocolo para o estudo de tais sistemas. Na descrição da fase líquida utilizamos simulações clássicas de Monte Carlo onde as moléculas são mantidas rígidas durante a simulação e as interações intermoleculares são descritas pelo potencial de Lennard-Jones somado ao potencial Coulombiano. O uso de configurações oriundas de simulações de MC em cálculos de espalhamento não é nenhuma novidade, sendo que nossa contribuição para o entendimento da interação de elétrons de baixa energia por sistemas microssolvatados esta no processo de seleção das configurações a serem utilizadas.

No processo apresentado nesta tese, levamos em conta o papel aceitador/doador da molécula de água nas ligações de hidrogênio com o soluto sendo que estudamos separadamente configurações com diferentes números de moléculas de água que fazem ligação de hidrogênio com o soluto. Para as configurações estatisticamente descorrelacionadas, selecionamos de cada configuração somente a molécula de soluto e as moléculas de solvente que obedecem critérios geométricos energéticos pré determinados. Utilizamos análise de cluster para subdividir o espaço amostral e nos fornecer configurações representantes de cada cluster formado. Quando aplicado ao furano, o protocolo proposto mostrou-se eficiente nos permitindo selecionar poucas configurações que representem a interação das moléculas de água com o soluto. Mostramos que para um mesmo cluster a diferença na posição em energia das ressonâncias é de aproximadamente 0,2 eV e de aproximadamente 2% na magnitude da seção de choque, sendo que estes valores podem ser tomados como erros associados ao método de seleção das configurações. Devemos notar que este erro esta associado ao valor de δ utilizado na análise de cluster.

Observamos que para as ressonâncias π^* do furano, quando a água tem papel

de aceitadora de prótons na ligação de hidrogênio as ressonâncias são desestabilizadas, ocorrendo em energias superiores à da fase gasosa. Quando a água tem papel de doadora de prótons nas ligações de hidrogênio a ressonância se estabiliza, ocorrendo em energias inferiores às da fase gasosa. A justificativa dada para tal comportamento é devido a carga (de Mulliken) líquida do soluto. Quando a água é doadora de prótons, a carga líquida no furano fica positiva o que torna o potencial mais atrativo para o elétron, fazendo com que a ressonância se estabilize. Quando a água tem papel de doadora de prótons a carga do furano é negativa, desestabilizando a ressonância. Contudo a ressonância σ^* do furano parece sempre se estabilizar independentemente do papel que a molécula de água tenha nas ligações de hidrogênio. Uma análise mais profunda a respeito da ressonância σ^* é dificultada pela posição em energia que a mesma se encontra. Sendo que em energias mais altas é difícil identificar o orbital responsável pela formação da ressonância.

Para a molécula de pirimidina, realizamos simulações clássicas e cálculos de espalhamento na aproximação estático-troca, para complexos contendo uma e duas moléculas de água com papel de doadora de prótons nas ligações de hidrogênio. A inclusão de uma segunda água a pirimidina acentua o efeito de estabilização das ressonâncias de forma π^* . Realizamos cálculos de estrutura eletrônica e aplicamos uma relação empírica de escala para os orbitais vazios responsáveis pela formação das ressonâncias. A relação empírica de escala mostra que para o complexo contendo uma molécula de água a ressonância π^* fica na eminência de virar um estado ligado, sendo que para o complexo com duas moléculas de água a relação empírica de escala indica a supressão da primeira ressonância π^* da pirimidina. Para confirmar a supressão da ressonância π^* é necessário a realização de cálculos de espalhamento considerando efeitos de distorção da nuvem eletrônica.

Por fim buscamos compreender melhor os efeitos de microssolvatação nas ressonâncias de forma σ^* , e para tanto estudamos o espalhamento de elétrons por diclorometano em meio aquoso. Para o diclorometano obtivemos dois complexos representantes do sistema em fase líquida. Para os dois complexos estudados, a água tem papel de aceitadora de prótons nas ligações de hidrogênio. Para os dois complexos estudados a carga líquida no soluto é negativa, o que deveria fazer com que a ressonância se estabiliza-se, entretanto observamos justamente o contrário. Para o complexo contendo uma água as ressonâncias σ^* do complexo hidratado ocorre para energias inferiores quando comparados com a fase gasosa. Para o complexo contendo duas moléculas de água, diferentemente da molécula de pirimidina, a adição da segunda molécula de água, com mesmo papel na ligação de hidrogênio, não acentua o efeito da primeira água. Para o diclorometano a adição da segunda molécula de água desestabiliza muito as ressonâncias σ^* . Claramente o efeito da microssolvatação em ressonâncias de forma σ^* merecem atenção e devem ser melhor estudados. Ainda para o diclorometano, mostramos que restringir as excitações virtuais onde orbital de buraco e partícula estejam centrados no soluto resulta em uma melhor descrição dos efeitos de polarização.

Em geral, o protocolo para estudo de sistemas microssolvatados se mostrou eficiente no trato de tais sistemas e pode ser considerada uma ferramenta na descrição dos processos de colisões de elétrons por sistemas de em fase líquida. O Protocolo pode ser ainda generalizado e utilizado como forma de seleção de configurações para serem utilizadas em dinâmica molecular, cálculos de estrutura eletrônica etc. O estudo de sistemas micro hidratados consiste ainda em uma grande área de pesquisa, ainda mais quando ligada a moléculas de interesse biológico.

Os primeiros dados experimentais de sistemas micro hidratados só começaram a aparecer recentemente, devido principalmente a dificuldade de controlar as condições do alvo molecular hidratado. Contornada as principais dificuldades experimentais, é possível que em breve tenhamos muitos dados para este tipo de sistemas, o que deve impulsionar a realização de cálculos teóricos e simulações computacionais para auxiliar na interpretação dos dados experimentais. Neste sentido esperamos que a presente tese contribua para o desenvolvimento do ferramental teórico nesta área aparentemente promissora.

Apêndice

APÊNDICE A

Descrição do Alvo

A.1 Unidades Atômicas

Em todo o trabalho serão utilizadas unidades atômicas [59], salvo quando especificado o uso de outra unidade. O sistema de unidades atômicas advém da solução da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio e a convertendo em uma equação adimensional, neste caso temos:

$$\hbar = e = m_e = 1 \quad (\text{A.1})$$

onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , e é o módulo da carga elementar e m_e é a massa do elétron.

Ao utilizar o sistema de unidades atômicas, a unidade de comprimento passa a ser o raio de Bohr (a_o), a unidade de seção de choque é raio de Bohr ao quadrado (a_o^2), sendo que eventualmente vamos encontrar neste trabalho a seção de choque sendo medida em ângstron (\AA), e a energia passa a ser medida em Hartree (E_h) ($1E_h = 27,2\text{eV}$).

Na tabela a seguir mostra-se a relação de algumas unidades no sistema atômico e no sistema internacional de medidas (SI).

Tabela A.1: Principais unidades atômicas e seus fatores de conversão para o SI

Grandeza	Fator	Valor no SI
Comprimento	a_o	$5,2918 \times 10^{-11} m$
Massa	m_e	$9,1095 \times 10^{-31} Kg$
Carga	e	$1,6022 \times 10^{-19} C$
Energia	E_h	$4,3598 \times 10^{-18} J$
Dipolo Elétrico	ea_o	$8,4784 \times 10^{-30} Cm$

A.2 O Método de Hartree-Fock

Em nossos cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas, um dos passos iniciais, se não o primeiro, é a descrição eletrônica do alvo. Consideramos os núcleos da molécula fixos durante a colisão. De certa forma esta aproximação é consistente com a realidade uma vez que tipicamente o tempo da colisão é ordens de grandeza menor que o tempo de vibração nuclear (a não ser que haja a formação de uma ressonância [54]). Nos resta apenas descrever eletronicamente nosso alvo molecular que, genericamente, é constituído de N elétrons e M núcleos. O tratamento aqui feito será para sistemas de camada fechada, uma vez que o método para cálculo de espalhamento também é feito para sistemas de camada fechada.

Para a descrição do alvo, fazemos o uso do método de Hartree-Fock, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [59], que baseia-se no fato dos elétrons serem menos massivos que os núcleos e, assim sendo os elétrons possuem tempos característicos de seus movimentos menores que os do núcleo¹. Nesta aproximação os elétrons ficam sujeitos a interação com uma configuração estática dos núcleos, e os núcleos sujeitos a uma distribuição eletrônica média. Uma vez que podemos desprezar da hamiltoniana molecular os termos de energia cinética dos núcleos, a hamiltoniana eletrônica da molécula depende parametricamente das coordenadas nucleares. Escrevemos o hamiltoniano eletrônico da seguinte forma:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

onde o primeiro termo é o operador energia cinética do i -ésimo elétron, $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o operador energia potencial de interação do i -ésimo elétron como o A -ésimo núcleo e o termo $\frac{1}{r_{ij}}$ é o operador energia potencial de repulsão do i -ésimo elétron com o j -ésimo elétron.

A hamiltoniana da molécula na aproximação de Hartree-Fock é:

$$H = H_e + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{A.3})$$

Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda eletrônica (Φ_o) é escrita como um determinante de Slater[59] de funções de uma partícula $\chi_i(x)$, os chamados spin-orbitais, que podem ainda ser escritos como o produto de de uma função espacial ($\psi_i(\mathbf{r})$), chamado orbital molecular, e uma função de spin, $\alpha(\omega)$ para spin up e $\alpha(\beta)$ para spin down.

Estamos interessados em encontrar um conjunto de spin-orbitais $\{\chi_i\}$ tal que o determinante de Slater formado por estes spin-orbitais seja a melhor aproximação possível para o estado fundamental $|\Phi_o\rangle$ de um sistema de N elétrons descritos pela hamiltoniana

¹O tempo de vida de uma ressonância é comparável com o tempo de vibração nuclear.

eletrônica (A.2).

De acordo com o princípio variacional [57], o "melhor" conjunto de spin-orbitais deve minimizar a energia eletrônica dada por:

$$E_o = \langle \Phi_o | H_e | \Phi_o \rangle \quad (\text{A.4})$$

Desta forma o conjunto de spin-orbitais que minimizam a energia eletrônica acima devem, individualmente, ser solução das equações de Hartree-Fock [59]:

$$F(1)\chi_i(\mathbf{r}_1, \omega) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_1, \omega) \quad (\text{A.5})$$

Somando sobre os spins, reescrevemos a equação e obtemos um conjunto de $N/2$ equações para os orbitais moleculares $\psi_i(\mathbf{r})$

$$F(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (\text{A.6})$$

Onde ϵ_i é a energia do i -ésimo orbital e $F(1)$ é o operador de Fock, o qual descreve o hamiltoniano efetivo para o elétron 1:

$$F(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (\text{A.7})$$

onde

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{A.8})$$

e $v^{HF}(1)$ é o potencial de Hartree-Fock, correspondente ao potencial efetivo de todos os elétrons sobre o elétron 1.

$$v^{HF}(1) = \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{A.9})$$

onde $J_j(1)$ e $K_j(1)$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca dados por:

$$J_j(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) \right] \psi_i(\mathbf{r}_1), \quad (\text{A.10})$$

$$K_j(1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.11})$$

Afim de solucionar o conjunto de $N/2$ equações integro-diferenciais não lineares acopladas na forma de (A.6), expandimos os orbitais moleculares ψ_i em uma base de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu i} \phi_{\mu}. \quad (\text{A.12})$$

Uma vez que o conjunto de funções de base, não precisa ser necessariamente ortogonal, definimos a integral de overlap, que descreve a sobreposição entre dois orbitais atômicos.

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.13})$$

Introduzir as funções de base para descrever os orbitais moleculares, nos permite reescrever as equações integro diferenciais em um conjunto de equações algébricas, conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan[108]:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{A.14})$$

$F_{\mu\nu}$ é a matriz de Fock, $C_{\mu i}$ é a matriz dos coeficientes de expansão, $S_{\mu\nu}$ é a matriz overlap e ϵ_i é a energia do i -ésimo orbital. A matriz de Fock, analogamente ao operador de Fock, corresponde ao operador hamiltoniano efetivo de uma partícula.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.15})$$

onde $H_{\mu\nu}$ leva em conta as interações de um elétron, isto é, energia cinética do elétron e atração elétron-núcleo, enquanto $G_{\mu\nu}$ leva em conta a interação de dois elétrons.

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} \quad (\text{A.16})$$

Sendo que os termos que representam as contribuições da energia cinética ($T_{\mu\nu}$) e da energia potencial nuclear ($V_{\mu\nu}^{nuc}$) são dados por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1), \quad (\text{A.17})$$

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (\text{A.18})$$

Sendo que o termo de interação de dois elétrons é escrito da forma:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - 1/2(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (\text{A.19})$$

sendo que o termo $P_{\mu\nu}$ é a matriz densidade o qual é escrito em termos dos coeficientes

da expansão dos orbitais moleculares como segue:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (\text{A.20})$$

e o termo $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ denota [108] a integral de dois elétrons, da forma:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) \quad (\text{A.21})$$

A.2.1 O procedimento auto-consistente

Com toda a carga teórica adquirida na seção anterior podemos, brevemente, descrever como solucionamos o problema de estrutura eletrônica para sistemas (moléculas) de camada fechada utilizando o método de Hartree-Fock. Como o operador de Fock depende dos coeficientes da expansão $C_{\mu i}$ que, por sua vez, não são conhecidos, devemos resolver o problema de maneira auto consistente.

O procedimento do campo auto consistente está resumido a seguir:

- Especifica-se a molécula (Coordenadas nucleares ($\{\mathbf{R}_A\}$), carga nuclear(Z_A), e conjunto de base $\{\phi_\mu\}$).
- Calcula-se todas as integrais moleculares, $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$, e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$.
- Diagonaliza-se a matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$.
- Calcula-se a matriz $G_{\mu\nu}$.
- Adiciona-se a matriz $G_{\mu\nu}$ a hamiltoniana $H_{\mu\nu}$ para obter o operador de Fock, conforme (A.13).
- Diagonalizando-se a matriz do operador de fock, determina-se a matriz dos coeficientes e as respectivas energias.
- Partindo dos novos coeficientes calcula-se a nova matriz densidade e o novo operador de Fock até atingir a convergência.
- Calcula-se a energia eletrônica $E_o = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$.

A.2.2 Funções de base

Ao expandir os orbitais moleculares devemos escolher um conjunto de base atômica e determinar seus coeficientes, assim como explicitado na seção anterior. Hoje em dia cresce cada vez mais o número de conjunto de funções de base. Cada base serve à um propósito específico, seja descrever energia eletrônica, estados excitados, ou outras

grandezas físicas. A construção de funções de base acaba sendo um área de pesquisa por si só, cabendo ao usuário dos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica escolher a base que melhor lhe serve. A grande maioria dos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica, como Gamess [97], nos fornecem ao menos as funções de base mais utilizadas. Dentre toda a variedade de conjunto de funções de base, as que aqui utilizamos são as funções gaussianas-cartesianas, que por sua vez assumem a forma:

$$\lambda_{lmn}(\mathbf{r}) = N_o(x - x_o)^l(y - y_o)^m(z - z_o)^n e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{r}_o|^2} \quad (\text{A.22})$$

onde \mathbf{r}_o é a posição onde a função está centrada, N_o é o fator de normalização, α o expoente da parte gaussiana e o conjunto de números l, m, n são os expoentes da parte cartesiana, podendo assumir valores inteiros. Caso $l + m + n = 0$ é dito que a função é do tipo s , caso $l + m + n = 1$ a função é dita do tipo p , caso $l + m + n = 2$ temos uma função do tipo d , e assim por diante. Apesar das funções gaussianas-cartesianas não serem a melhor descrição para os orbitais atômicos², elas facilitam o cálculo das integrais de dois elétrons, sendo que estas funções são amplamente utilizadas.

²as gaussianas não são a melhor descrição para os orbitais atômicos principalmente por que tendem a zero muito rapidamente quando $r \rightarrow \infty$, mas também pelo seu comportamento quando $r \rightarrow 0$

APÊNDICE B

Método Variacional para a amplitude de espalhamento

O objetivo aqui é deixar claro como obtivemos a expressão (2.20) do Cap. 2. Partimos da forma bilinear da amplitude de espalhamento:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle] \quad (\text{B.1})$$

lembrando que :

$$A^\pm | \Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm \rangle = V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (\text{B.2})$$

Primeiramente, vamos impor que o funcional seja estacionário para pequenas variações de $| \Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm \rangle$. Assim escrevemos:

$$| \bar{\Psi}_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle = | \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle + | \delta \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle \quad (\text{B.3})$$

Impondo que $\delta[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = 0$, temos:

$$\delta[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\mathbf{k}_f} | V - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+] | \delta \Psi_{\mathbf{k}_i}^+ \rangle] \quad (\text{B.4})$$

Na equação acima $\delta[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ só será igual a zero, ou seja a amplitude de espalhamento só será estacionária, se:

$$\langle S_{\mathbf{k}_f} | V = \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^- | A^+ \quad (\text{B.5})$$

E isto só será verdadeiro se

$$A^+ = (A^-)^\dagger \quad (\text{B.6})$$

O leitor deve ter em mente que o mesmo ocorre para pequenas variações do *bra*, e que vai acarretar na mesma condição imposta acima.

Como a forma bilinear da amplitude de espalhamento é variacionalmente estável,

podemos escrever $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^\pm\rangle$ como uma combinação linear de funções de base $\{\chi_\mu\}$. Utilizaremos os coeficientes desta expansão como parâmetros variacionais.

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^+\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^+ |\chi_{\mu}\rangle \quad (\text{B.7})$$

e

$$\langle\Psi_{\mathbf{k}_f}^-| = \sum_{\nu} a_{\nu}^- \langle\chi_{\nu}| \quad (\text{B.8})$$

Substituindo (B.7) e (B.8) em (B.1) temos:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} [a_{\mu}^+ \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle + a_{\nu}^- \langle \chi_{\mu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - a_{\nu}^- a_{\mu}^+ \langle \chi_{\nu} | A^+ | \chi_{\mu} \rangle] \quad (\text{B.9})$$

Derivando $[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ em relação a_{ν}^+ temos:

$$a_{\nu}^- = \frac{\langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle}{\langle \chi_{\nu} | A^+ | \chi_{\mu} \rangle} \quad (\text{B.10})$$

Analogamente, derivando $[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}]$ em relação a_{ν}^- temos

$$a_{\mu}^+ = \frac{\langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle}{\langle \chi_{\nu} | A^+ | \chi_{\mu} \rangle} \quad (\text{B.11})$$

Substituindo (B.10) e (B.11) em (B.9) obtemos:

$$[f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \quad (\text{B.12})$$

com

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^+ | \chi_{\nu} \rangle \quad (\text{B.13})$$

Obtenção experimental da seção de choque diferencial

Durante o período de doutoramento, realizei um estágio no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LACAM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa (UNL) em Lisboa, Portugal. Em um período de cinco meses realizei parte das medidas experimentais, e análise de dados de seção de choque diferencial na colisão elástica de elétrons por moléculas de acetona ($(CH_3)_2OH$). Os cálculos teóricos para este sistema foram realizados no período anterior ao doutorado. Todos os detalhes dos cálculos podem ser encontrados em [109], sendo que neste apêndice daremos atenção somente a obtenção experimental da seção de choque diferencial.

C.1 Arranjo experimental

As seções de choques experimentais obtidas neste apêndice foram obtidos com um espectrômetro de perda de energia eletrônica de alta resolução (HREELS¹) do laboratório de colisões atômicas e moleculares (LCAM) da Universidade nova de Lisboa (UNL) sob orientação do Dr. Filipe Ferreira da Silva e Prof. Dr. Paulo Limão-Vieira. O equipamento em questão é um espectrômetro comercial *Vacuum Generator SEELS 400* adaptado para medidas em fase gasosa. Este equipamento pertence a categoria de experimentos de feixes cruzados, onde o feixe de elétrons incidentes interage perpendicularmente com o feixe do alvo.

A figura C.1 mostra a montagem do experimento e seus componentes, enquanto na figura C.2 temos um esquema dos componentes do aparato experimental. Podemos dividir esta montagem em quatro partes, a saber: canhão de elétrons, monocromador, região de interação e analisador. Cada parte é descrita na sequencia com um pouco mais

¹so inglês *high resolution electron energy loss spectrometer*.

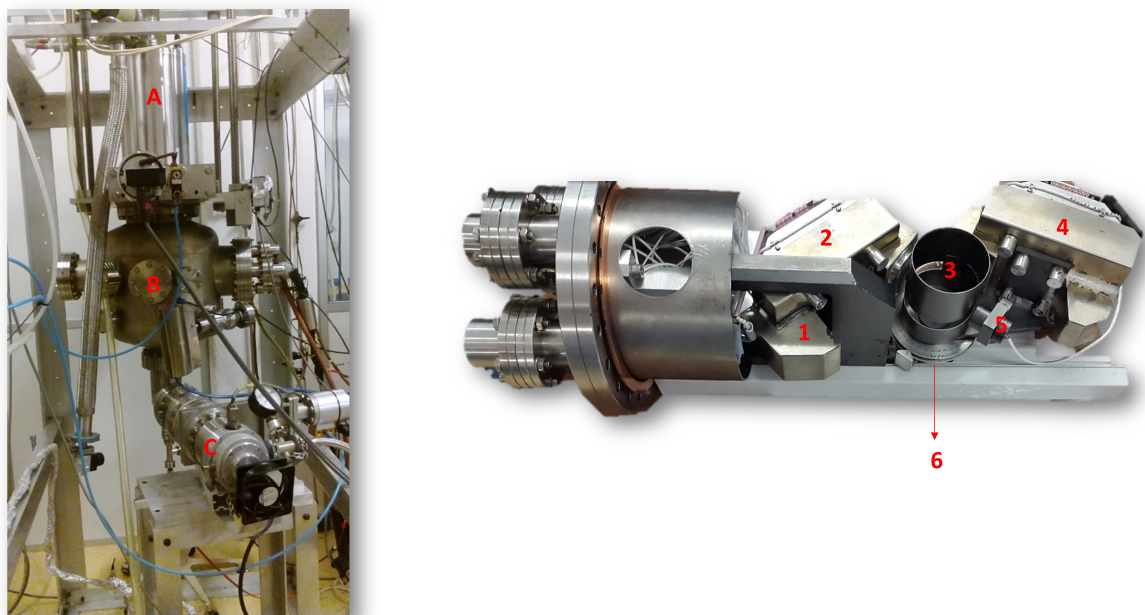


Figura C.1: Montagem do aparato experimental HREELS do Laboratório de colisões atômicas e moleculares da Universidade nova de Lisboa. A esquerda: A - Bomba criogênica; B - Câmara de vácuo; C - Bomba Turbomolecular. A direita: 1 - Canhão de elétrons; 2 - Monocromador; 3 - Região de interação; 4 - Analisador; 5 - Gaiola de Faraday; 6 - Disco graduado.

de detalhe.

C.1.1 Canhão de elétrons

A fonte de elétrons é um filamento de tungstênio toriado com formato de seta. Uma corrente entre 2 e 3 ampère aquece o filamento, que leva à emissão termoiônica de elétrons. Dois eletrodos (A3 e *grid*) servem para extrair e focalizar o feixe de elétrons na fenda de entrada do monocromador. A corrente total medida na *grid* é da ordem de 5.0×10^{-6} A.

C.1.2 Monocromador

O elétrons emitidos pelo canhão de elétrons possui uma dispersão em energia muito grande. Para o estudo de espalhamento de elétrons uma dispersão em energia pequena se faz necessário. Para isso utiliza-se um monocromador. Neste caso o monocromador utilizado é um seletor eletrostático trabalhando em regime de resolução constante. Este

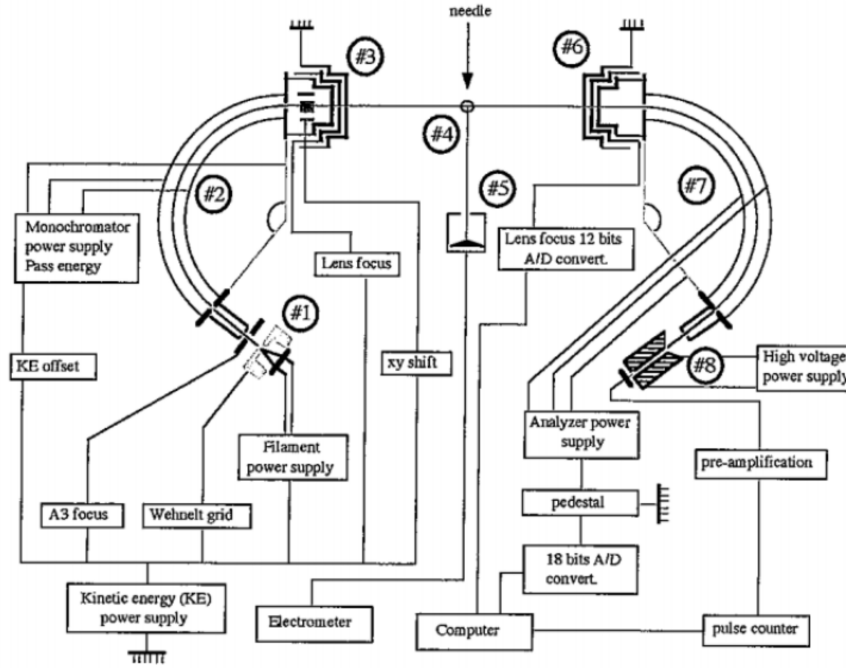


Figura C.2: Representação esquemática dos componentes e montagem experimental. Figura retirada da referência [110]

equipamento é composto por um par de eletrodos esféricos de abertura angular de 150° e separados de 9,5 mm. A figura C.3 apresenta um diagrama esquemático do monocromador.

O raio médio r_0 é de 50 mm. Uma diferença de potencial (V_p) é aplicada entre os eletrodos, definindo assim a energia de passagem (E_0), que pode ser obtida por [110]:

$$E_0 = \frac{qV_p}{\frac{b}{a} - \frac{a}{b}} \quad (\text{C.1})$$

A energia de passagem define a energia no qual elétrons atravessam o monocromador sem colidirem com os eletrodos. Após saírem da região dos eletrodos os elétrons que agora possuem energia bem definida são acelerados até atingirem a energia pretendida. Ao saírem do monocromador os elétrons são defletidos por dois pares de placas (desvio xy) em direção à região de colisão. Antes de chegar a região de colisão, o feixe de elétron passa por um sistema de três lentes eletrostáticas, que tendo diferentes potenciais aplicados em cada uma das lentes permite que o feixe seja defletido e focado na região de colisão.

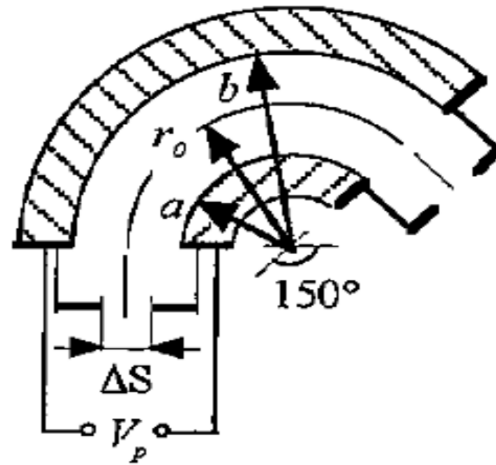


Figura C.3: Representação esquemática do monocromador. Figura retirada da referência [110]

C.1.3 Região de colisão

A região de colisão é a região onde os elétrons monoenergéticos intersectam o feixe molecular do alvo. Esta região é delimitada por um cilindro de molibdênio, com uma fenda circular para entrada do feixe de elétrons. No centro desta região uma agulha de aço inoxidável de 1mm de diâmetro introduz o feixe do gás (alvo). O esquema da região de colisão é demonstrado na figura C.4

C.1.4 Analisador

Os elétrons espalhados a um dado ângulo θ são contados usando um analisador idêntico ao monocromador. Os elétrons espalhados são focados para a fenda de entrada do analisador por uma lente eletrostática. O sinal provido pelo analisador é da ordem de 1000 a 1 elétron por segundo. Não há nenhum eletrômetro capaz de medir correntes tão baixas sem um sistema de amplificação. Neste caso utiliza-se um sistema de amplificação do tipo *continuous dynode*[110]. Este tipo de sistema de amplificação tem tipicamente uma resistência de $50M\Omega$ e uma alta voltagem aplicada em suas extremidades. Quando um elétron entra no dispositivo e colide com a superfície do mesmo, gera uma série de elétrons secundários. O campo elétrico interno do dispositivo acelera estes elétrons que por consequência colidem novamente gerando cada um mais uma leva de elétrons secundários. Isso resulta na amplificação do sinal incidente em um curto intervalo de tempo (≈ 1 ns).

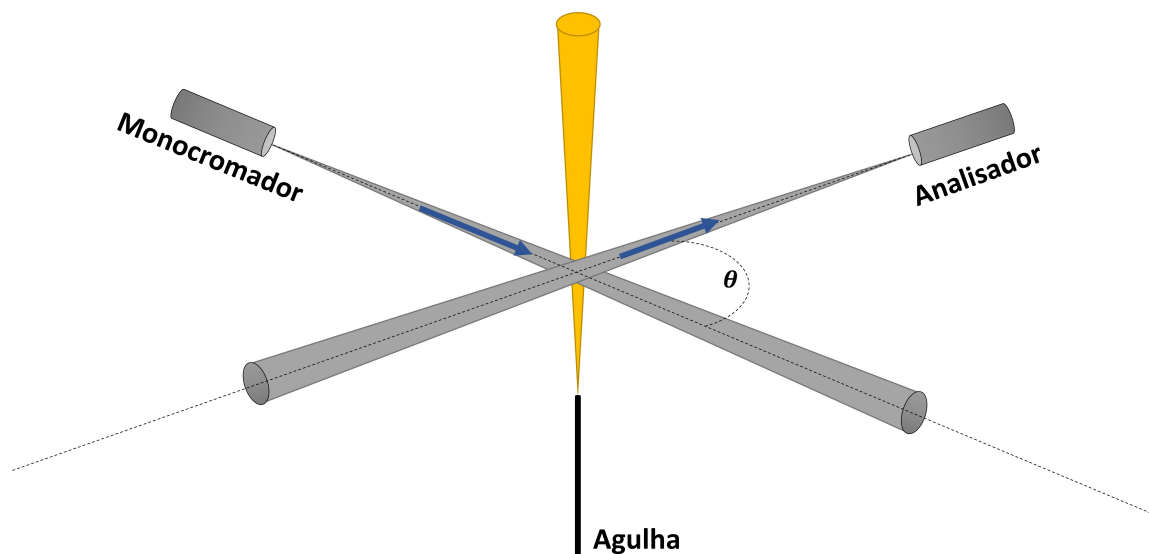


Figura C.4: Representação esquemática da região de colisão.

O conjunto do analisador é montado sobre um disco graduado, que define o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. Sobre o mesmo disco é montado também um gaiola de Faraday. A Gaiola de Faraday é um dispositivo utilizado para medir a corrente transmitida pela região de colisão. O dispositivo é ligado a um eletrômetro que mede tipicamente uma corrente de 10^{-10} A.

C.1.5 Sistema de Vácuo

Basicamente duas bombas de vácuo são utilizadas para o bombeamento da câmara de vácuo: Uma bomba criogênica, localizada verticalmente sobre a agulha do feixe molecular e uma bomba turbo molecular. A pressão na câmara pode chegar a 5×10^{-9} mbar. Quando insere-se a amostra na câmara a pressão sobe tipicamente para 10^{-5} mbar. É importante notar que tais condições de pressão são necessárias para garantir a condição de colisão monomolecular [110].

C.2 Medida de seção de choque diferencial para a molécula de Acetona

A Amostra de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) utilizada neste experimento é uma amostra líquida fornecida pela Sigma-Aldrich com uma pureza de $> 99,5 \%$. A Amostra foi desgaseificada utilizando repetidamente o processo *freeze-pump-thaw*. Basicamente este método é utilizado para purificar a amostra, sendo que a mesma é congelada, com o uso de nitrogênio líquido (*freeze*), isso faz com que os gases separem-se da acetona, para remove-los bombeamos os gases para fora do recipiente (*pump*) e aquecemos a amostra até voltar ao estado líquido (*thaw*). Para as medidas mostradas nesta seção a resolução do feixe incidente de elétrons foi da ordem de 80 meV largura a meia altura (FWHM^2), com uma corrente de poucos nA.

Os resultados de seção de choque diferencial mostrados nesta seção foram obtidos em unidades arbitrárias e foram normalizadas com os cálculos teóricos obtidos pelo SMC para energias de até 30 eV e para 50 e V os dados experimentais foram normalizados com os dados teóricos obtidos pelo método IAM-SCAR [111]. Estimamos que o erro experimental para a DCS da acetona esta entre 15 e 20%, onde o valor exato depende da energia incidente e do angulo de espalhamento. Outros fatores que contribuem para o erro experimental são: Incerteza e variação da pressão da câmara; Erro estatísticos no *fitting* da distribuição gaussiana.

A seção de choque diferencial foi medida em um intervalo angular de $10 - 120^\circ$ para as energias de 7,0, 10,0, 20,0, 30,0 e 50,0 eV conforme mostrado na tabela C.1.

Ângulo ($^\circ$)	Energia de impacto (eV)				
	7,0	10,0	20,0	30,0	50,0
10	3615,75	13552,77	106,16	281,16	211,17
20	14,42	22,17	23,69	38,56	6,99
30	8,21	12,22	6,97	4,50	3,17
40	4,57	3,83	2,48	2,23	
50	2,98	1,95	1,92	1,57	0,68
60	1,92	2,16	1,79	0,93	
70	1,98	1,86		0,57	
80	2,20	1,14	1,19	0,52	
90	2,12	0,55		0,38	
100	2,05	0,67			
110	1,60	0,51			
120		0,54			

Tabela C.1: Seção de choque diferencial normalizada para a molécula de acetona

A figura C.5 mostra os resultados experimentais da seção de choque diferencial

²do inglês *full width at half maximum*.

para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de acetona juntamente com os dados teóricos. Para as energias de 30 e 50 eV comparamos ainda os dados obtidos com os dados experimentais reportados por Homem H *et. al.* [112].

Nota-se que para a acetona a seção de choque diferencial é dominada pelo espalhamento frontal ($\theta = 0$). Isso não é surpresa uma vez que o efeito do dipolo elétrico permanente é mais pronunciável a baixos ângulos de espalhamento (Acetona possui um dipolo de 2.88 D [112]). Em especial, é possível observar que para baixos ângulos a discrepância entre os dados experimentais e teóricos é grande para baixos ângulos. Isso pode ser justificado pois a resolução angular do aparato experimental ($< 2^\circ$) limita a distinção de elétrons não espalhados dos elétrons elasticamente espalhados.

Ao comparar os dados experimentais com os cálculos teóricos MCPP observamos um excelente acordo entre ambos até a energia de 20 eV. Para energias mais altas o cálculo teórico superestima a seção de choque diferencial, como é possível constatar para 30 eV de energia do elétron incidente. Isso ocorre, pois para esta energia, temos a abertura de outros canais e no método MC ao manter estes canais fechados não permitimos que haja fluxo de partículas indo para estes outros canais, elevando desta forma a seção de choque elástica acima dos dados experimentais.

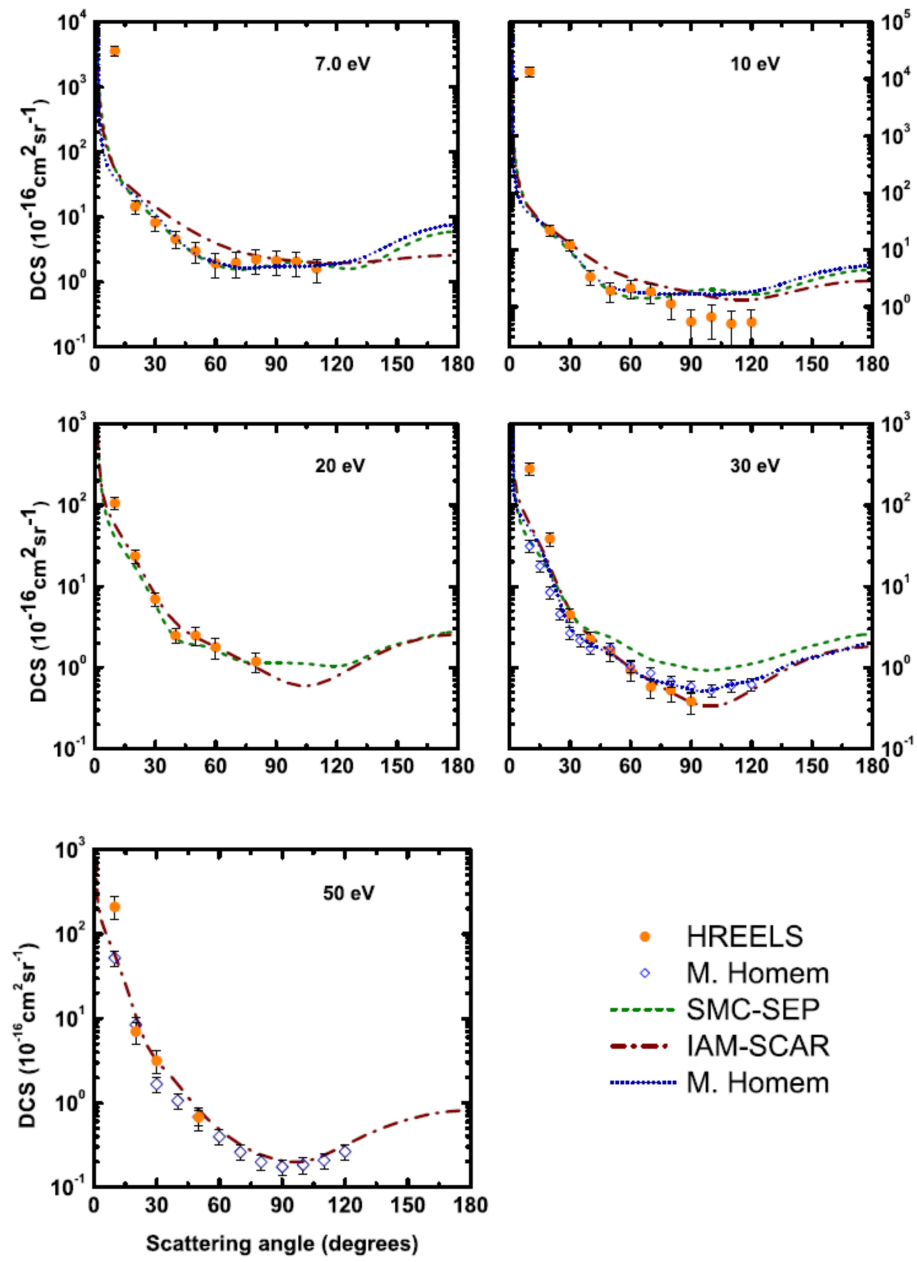


Figura C.5: Seção de choque diferencial elástica para a molécula de acetona. Os dados experimentais são comparados com cálculos teóricos e com dados da referência [112] .

Referências Bibliográficas

- [1] L. G. CHRISTOPHOROU ; J. K. OLTHOFF. Electron interactions with plasma processing gases: present status and future needs. **APPLIED SURFACE SCIENCE**, 192(1–4):309 – 326, 2002.
- [2] L. G. CHRISTOPHOROU ; J. K. OLTHOFF. Electron interactions with plasma processing gases: An update for cf_4 , chf_3 , c_2f_6 , and c_3f_8 . **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 28(4):967–982, 1999.
- [3] R.A. GOTTSCHO, C.W. JURGENSEN, and D.J. VITKAVAGE. Microscopic uniformity in plasma-etching. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, 10(5):2133–2147, SEP-OCT 1992.
- [4] C Oliveira, JA Souza Correa, MP Gomes, BN Sismanoglu, and J Amorim. Hyperthermal hydrogen atoms in argon-hydrogen atmospheric pressure microplasma jet. *Applied Physics Letters*, 93(4):041503, 2008.
- [5] Mohammad J Taherzadeh and Keikhosro Karimi. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International journal of molecular sciences*, 9(9):1621–1651, 2008.
- [6] Eliane M de Oliveira, Romarly F da Costa, Sergio d'A Sanchez, Alexandra PP Natallense, Márcio HF Bettega, Marco AP Lima, and Márcio T do N Varella. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(5):1682–1689, 2013.
- [7] Romarly F da Costa, Márcio HF Bettega, Márcio T do N Varella, and Marco AP Lima. Electron collisions with α -d-glucose and β -d-glucose monomers. *The Journal of chemical physics*, 132(12):124309, 2010.

- [8] Ionut Banu, Corina Mihaela Manta, Georgeta Bercaru, and Grigore Bozga. Combustion kinetics of cyclooctane and its binary mixture with o-xylene over a pt/γ -alumina catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 102:399–406, 2015.
- [9] BOUDAIFFA. B ; CLOUTIER. P ; HUNTING. D ; HUELS. M.A. ; SANCHE. L. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. **Science**, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [10] SIMONS. J. How do low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA-strand breaks? **Accounts of chemical research**, 39(@articleDeOliveira2014, author = De Oliveira, Eliane M. and Freitas, Thiago C. and Coutinho, Kaline and Márcio, Márcio T. and Canuto, Sylvio and Lima, Marco a P and Bettega, Márcio H F, doi = 10.1063/1.4892066, file = :home/dfpastega/artigos/1.4892066.pdf:pdf, issn = 00219606, journal = Journal of Chemical Physics, number = 5, title = Communication: Transient anion states of phenol...(H₂O) n ($n = 1, 2$) complexes: Search for microsolvation signatures, volume = 141, year = 2014 10):772–779, 2006.
- [11] ANUSIEWICZ. I ; SOBCZYK. M ; BERDYS-KOCHANSKA. J ; SKURSKI. P. ; SIMONS. J. A theoretical model for indirect dissociative electron attachment. **The Journal of Physical Chemistry A**, 109(3):484–492, 2005.
- [12] WINSTEAD. C. ; MCKOY. V. and SANCHEZ. S. A. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. **Journal of chemical physics**, 127(8), 2007.
- [13] BURROW. P. D. ; GALLUP. G. A ; MODELLI. A. Are there π^* shape resonances in electron scattering from phosphate groups? **The Journal of Physical Chemistry A**, 112(17):4106–4113, 2008. PMID: 18366196.
- [14] C. WINSTEAD ; V. MCKOY. Low-energy electron scattering by deoxyribose and related molecules. **The Journal of Chemical Physics**, 125(7):074302, 2006.
- [15] FREITAS. T. C., SANCHEZ. S. D., VARELLA. M. T. DO N., and BETTEGA. M. H. F. Electron collisions with hydrogen-bonded complexes. **Phys. Rev. A**, 84:062714, Dec 2011.
- [16] Marcio Teixeira do Nascimento Varella, FB Nunes, DF Pastega, TC de Freitas, MHF Bettega, S d'A Sanchez, et al. Shape resonance spectrum of cytosine-guanine pairs. *Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 36, 2013.
- [17] Alessandra Souza Barbosa and Márcio HF Bettega. Shape resonances in low-energy-electron collisions with halopyrimidines. *The Journal of chemical physics*, 139(21):214301, 2013.

- [18] Stephen Zamenhof, Rosalie De Giovanni, and Sheldon Greer. Induced gene destabilization. *Nature*, 181(4612):827–829, 1958.
- [19] Janina Kopyra, Constanze Koenig-Lehmann, Ilko Bald, and Eugen Illenberger. A single slow electron triggers the loss of both chlorine atoms from the anticancer drug cisplatin: implications for chemoradiation therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(42):7904–7907, 2009.
- [20] Lisa D Moore, Thuc Le, and Guoping Fan. Dna methylation and its basic function. *Neuropsychopharmacology*, 38(1):23–38, 2013.
- [21] Claire E Senner. The role of dna methylation in mammalian development. *Reproductive biomedicine online*, 22(6):529–535, 2011.
- [22] Suhua Feng, Steven E Jacobsen, and Wolf Reik. Epigenetic reprogramming in plant and animal development. *Science*, 330(6004):622–627, 2010.
- [23] F. N. Nunes. *Influência do efeito de transferência de carga inter e intramolecular na captura eletrônica de moléculas de interesse biológico*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, 2017.
- [24] Thomas M. Orlando, Doogie Oh, Yanfeng Chen, and Alexandr B. Aleksandrov. Low-energy electron diffraction and induced damage in hydrated DNA. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 128(19), 2008.
- [25] Frédéric Martin, Paul D. Burrow, Zhongli Cai, Pierre Cloutier, Darel Hunting, and Léon Sanche. Dna strand breaks induced by 0–4 ev electrons: The role of shape resonances. *Phys. Rev. Lett.*, 93:068101, Aug 2004.
- [26] Maeve Smyth and Jorge Kohanoff. Excess electron interactions with solvated DNA nucleotides: Strand breaks possible at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 134(22):9122–9125, 2012.
- [27] I. I. Fabrikant, S. Caprasecca, G. a. Gallup, and J. D. Gorfinkiel. Electron attachment to molecules in a cluster environment. *Journal of Chemical Physics*, 136(18), 2012.
- [28] M. Smyth, J. Kohanoff, and I. I. Fabrikant. Electron-induced hydrogen loss in uracil in a water cluster environment. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18):184313, 2014.
- [29] F. Blanco, a. Muñoz, D. Almeida, F. Ferreira Da Silva, P. Limão Vieira, and G. García. Clustering and condensation effects in the electron scattering cross sections from water molecules. *International Journal of Mass Spectrometry*, 365-366:287–294, 2014.

- [30] Laurent Caron, Léon Sanche, Stefano Tonzani, and Chris H. Greene. Low-energy electron scattering from DNA including structural water and base-pair irregularities. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 80(1):1–6, 2009.
- [31] T. C. Freitas, K. Coutinho, M. T Do N Varella, M. a P Lima, S. Canuto, and M. H F Bettega. Electron collisions with the $\text{HCOOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ complexes ($n = 1, 2$) in liquid phase: The influence of microsolvation on the π^* resonance of formic acid. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 138(17), 2013.
- [32] T. C. Freitas, M. a P Lima, S. Canuto, and M. H F Bettega. Electron collisions with the $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ complex. *PHYSICAL REVIEW A*, 80(6):1–4, 2009.
- [33] Eliane M. De Oliveira, Thiago C. Freitas, Kaline Coutinho, Márcio T. Márcio, Sylvio Canuto, Marco a P Lima, and Márcio H F Bettega. Communication: Transient anion states of phenol...(H_2O) n ($n = 1, 2$) complexes: Search for microsolvation signatures. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 141(5), 2014.
- [34] Elahe Alizadeh and Léon Sanche. Low-energy-electron interactions with DNA: approaching cellular conditions with atmospheric experiments. *The European Physical Journal D*, 68(4):97, 2014.
- [35] M Förstel, M Neustetter, S Denifl, F Lelievre, and U Hergenrohn. A source for microhydrated biomolecules. *Review of Scientific Instruments*, 86(7):073103, 2015.
- [36] Michael Neustetter, Julia Aysina, Filipe Ferreira da Silva, and Stephan Denifl. The effect of solvation on electron attachment to pure and hydrated pyrimidine clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(31):9124–9126, 2015.
- [37] M. Smyth, J. Kohanoff, and I. I. Fabrikant. Electron-induced hydrogen loss in uracil in a water cluster environment. *The Journal of Chemical Physics*, 140(18):184313, 2014.
- [38] Jaroslav Kocisek, Andriy Pysanenko, Michal Farnik, and Juraj Fedor. Microhydration prevents fragmentation of uracil and thymine by low-energy electrons. *The journal of physical chemistry letters*, 7(17):3401–3405, 2016.
- [39] K. Coutinho and S. Canuto. Dice: A monte carlo program for liquids simulations, university of são paulo, brasil, 2003.
- [40] K. TAKATSUKA ; V. MCKOY. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Phys. Rev. A**, 24:2473, 1981.
- [41] M. A. P. LIMA ; T. L. GIBSON ; K. TAKATSUKA ; V. MCKOY. Multichannel schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the $b^3\sigma_u^+$ state in h_2 . **Phys. Rev. A**, 30:1741, 1984.

- [42] M. A. P. LIMA; L. M. BRESCANSIN ; A. J. R. DA SILVA ; C. WINSTEAD ; V. MCKOY. Application of the schwinger multichannel method to the electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, 41:327, 1990.
- [43] SCHNEIDE. B. I. ; RESCIGNO. T. N. Complex kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, 37:3749–3754, May 1988.
- [44] J. TENNYSON. Electron–molecule collision calculations using the -matrix method. **Physics Reports**, 491(2–3):29 – 76, 2010.
- [45] F. A. GIANTURCO ; R. R. LUCCHESI. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. **The Journal of Chemical Physics**, 108(15):6144–6159, 1998.
- [46] M. H. F. Bettega and M. A. P. Lima. Electron collisions with furan. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 126(19), 2007.
- [47] Romarly F. da Costa, Marcio H. F. Bettega, and Marco A. P. Lima. Polarization effects on electronic excitation of molecules by low-energy electron impact: Study on e(-)-furan scattering. *PHYSICAL REVIEW A*, 77(1), 2008.
- [48] M. A. Khakoo, J. Muse, K. Ralphs, R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima. Low-energy elastic electron scattering from furan. *PHYSICAL REVIEW A*, 81(6), 2010.
- [49] Romarly F. da Costa, Marcio H. F. Bettega, Marco A. P. Lima, Maria C. A. Lopes, Leigh R. Hargreaves, Gabriela Serna, and Murtadha A. Khakoo. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. *PHYSICAL REVIEW A*, 85(6), 2012.
- [50] F. Kossoski and M. H. F. Bettega. Low-energy electron scattering from the azaderivatives of pyrrole, furan, and thiophene. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 138(23), 2013.
- [51] Prasanga Palihawadana, James Sullivan, Michael Brunger, Carl Winstead, Vincent McKoy, Gustavo Garcia, Francisco Blanco, and Stephen Buckman. Low-energy elastic electron interactions with pyrimidine. *Physical Review A*, 84(6):062702, 2011.
- [52] C. J. JOACHAIN. *Quantum Collision Theory*. North-Holland Publishing Company, 1975.
- [53] G. J. SCHULZ. Resonances in electron impact on diatomic molecules. **Reviews of Modern Physics**, 45:423, 1973.

- [54] M. T. DO N. VARELLA. O método multicanal de schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons i: Aspectos formais. **Physicae**, 1:1741, 2000.
- [55] Y ITIKAWA. The Born closure approximation for the scattering amplitude of an electron-molecule collision. **theoretical chemistry accounts**, 105(2):123–131, DEC 2000.
- [56] S. GELTMAN. *Topics in Atomic Collision Theory*. Krieger, 1997.
- [57] J. NAPOLITANO J. J. SAKURAI. *Modern Quantum Mechanics, 2nd. ed.* Pearson, 1975.
- [58] V WINSTEAD, C ; MCKOY. Parallel computational studies of electron-molecule collisions. **Computer physics communicationS**, 128(1-2):386–398, JUN 2000.
- [59] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, 1999.
- [60] G. B. BACHELETE, D. R. HAMMAN, and M. SCHÜTER. Pseudopotentials that work: From h to pu. **Phys. Rev. B**, 26:4199, 1982.
- [61] BETTEGA M. H. F., FERREIRA L. G., and LIMA M. A. P. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. **Phys. Rev. A**, 47:1111–1118, Feb 1993.
- [62] DE OLIVEIRA. E. M., DA COSTA. R. F., SANCHEZ. S. D., NATALENSE. A. P. P., M. H. F. BETTEGA, M. A. P. LIMA, and M. T. DO N. VARELLA. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 15:1682–1689, 2013.
- [63] Eliane M. de Oliveira, Thiago C. Freitas, Kaline Coutinho, Marcio T. do N. Varella, Sylvio Canuto, Marco A. P. Lima, and Marcio H. F. Bettega. Communication: Transient anion states of phenol center dot center dot center dot(H₂O)(n) (n=1, 2) complexes: Search for microsolvation signatures. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 141(5), AUG 7 2014.
- [64] Lucas Modesto-Costa, Kaline Coutinho, Prasanta K. Mukherjee, and Sylvio Canuto. Calculations of the spectral shifts and line profiles of alkaline earth atoms in liquid helium environment. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 533:25–29, APR 23 2012.
- [65] Leonardo B. A. Oliveira, Tertius L. Fonseca, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. A sequential MC/TD-DFT study of the solvatochromic shift of the pyridinium-N-phenoxide betaine dye in water using standard and long-range corrected functionals. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 514(4-6):251–256, OCT 6 2011.

- [66] Vinicius Manzoni, Marcelo L. Lyra, Rodrigo M. Gester, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. Study of the optical and magnetic properties of pyrimidine in water combining PCM and QM/MM methodologies. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 12(42):14023–14033, 2010.
- [67] K Coutinho and S Canuto. Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the $n \rightarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 113(20):9132–9139, NOV 22 2000.
- [68] T Malaspina, K Coutinho, and S Canuto. Ab initio calculation of hydrogen bonds in liquids: A sequential Monte Carlo quantum mechanics study of pyridine in water. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 117(4):1692–1699, JUL 22 2002.
- [69] Morgon N. H. and Coutinho K. *Métodos de Química Téorica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [70] Gibbs J. W. *Elementary Principles in Statistical mechanics*. Yale Un. Press, 1902.
- [71] Salinas S. R. A. *Indrodução à Física Estatística*. Edusp, 2008.
- [72] Allen M. P. ;Tildesley D. J. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.
- [73] N Metropolis and S Ulam. The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [74] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [75] Lennard-Jones J. E. The equation of state of gases and critical phenomena. *Physica*, 4, 1937.
- [76] Coutinho K. R. *Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1997.
- [77] Ahmad Sakaamini, LR Hargreaves, MA Khakoo, DF Pastega, and MHF Betttega. Elastic scattering of low-energy electrons from toluene. *Physical Review A*, 93(4):042704, 2016.
- [78] A Sakaamini, SM Khakoo, L Hargreaves, MA Khakoo, DF Pastega, and MHF Betttega. Elastic electron scattering from ortho-, meta-, and paraxylenes, c 8 h 10. *Physical Review A*, 95(2):022702, 2017.

- [79] LG Christophorou, DL McCorkle, and JG Carter. Compound-negative-ion-resonant states and threshold-electron-excitation spectra of monosubstituted benzene derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 60(10):3779–3786, 1974.
- [80] SL Lunt, David Field, SV Hoffmann, RJ Gulley, and JP Ziesel. Very low energy electron scattering in c6h5f, c6h5cl, c6h5br and c6h5i. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(11):2707, 1999.
- [81] Alessandra Souza Barbosa and Márcio HF Bettega. Shape resonances, virtual state, and ramsauer-townsend minimum in the low-energy electron collisions with benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 146(15):154302, 2017.
- [82] H Kato, MC Garcia, T Asahina, Masamitsu Hoshino, Casten Makochekanwa, Hiroshi Tanaka, F Blanco, and Gustavo Garcia. Absolute elastic differential cross sections for electron scattering by c 6 h 5 ch 3 and c 6 h 5 cf 3 at 1.5–200 ev: A comparative experimental and theoretical study with c 6 h 6. *Physical Review A*, 79(6):062703, 2009.
- [83] D Mathur and JB Hasted. Resonant scattering of slow electrons from benzene and substituted benzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(3):L31, 1976.
- [84] Kenneth D Jordan and Paul D Burrow. Studies of the temporary anion states of unsaturated hydrocarbons by electron transmission spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 11(9):341–348, 1978.
- [85] Nykola C Jones, David Field, J-P Ziesel, and TA Field. Virtual state scattering with cold electrons: para-xylene and para-difluorobenzene. *The Journal of chemical physics*, 122(7):074301, 2005.
- [86] BETTEGA M. H. F., NATALENSE A. P. P., LIMA M. A. P., and L. G. FERREIRA. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, 60(4):821–824, 1996.
- [87] THOM H. ; DUNNING JR. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, 53(7):2823–2833, 1970.
- [88] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [89] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, and R. J. Saykally. The water dipole moment in water clusters. *Science*, 275(5301):814–817, 1997.

- [90] F Kossoski and MT do N Varela. Precursor anion states in dissociative electron attachment to chlorophenol isomers. *The Journal of Chemical Physics*, 145(4):044310, 2016.
- [91] I Nenner and GJ Schulz. Temporary negative ions and electron affinities of benzene and n-heterocyclic molecules: pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, and s-triazine. *The Journal of Chemical Physics*, 62(5):1747–1758, 1975.
- [92] Carl Winstead and Vincent McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical review letters*, 98(11):113201, 2007.
- [93] TC Freitas, K Coutinho, MT do N Varela, MAP Lima, S Canuto, and MHF Betttega. Electron collisions with the hcooh...(h2o) n complexes (n= 1, 2) in liquid phase: The influence of microsolvation on the π^* resonance of formic acid. *The Journal of chemical physics*, 138(17):174307, 2013.
- [94] Thiago Correa de Freitas, Marco AP Lima, Sylvio Canuto, and Márcio HF Betttega. Electron collisions with the ch 2 oh 2 o complex. *Physical Review A*, 80(6):062710, 2009.
- [95] William L. Jorgensen and Nora a. McDonald. Development of an all-atom force field for heterocycles. Properties of liquid pyridine and diazenes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 424(98):145–155, 1998.
- [96] CM BRENNEMAN and KB WIBERG. DETERMINING ATOM-CENTERED MONOPOLES FROM MOLECULAR ELECTROSTATIC POTENTIALS - THE NEED FOR HIGH SAMPLING DENSITY IN FORMAMIDE CONFORMATIONAL-ANALYSIS. *JOURNAL OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY*, 11(3):361–373, APR 1990.
- [97] J.M.H. ; VAN LENTHE. J.H. ; HAVENITH. R.W.A. ; KENDRICK. J GUEST. M.F. ; BUSH. I.J. ; VAN DAM. H.J.J. ; SHERWOOD, P ; THOMAS. The gamess-uk electronic structure package: algorithms, developments and applications. **Molecular physics**, 103(6-8):719–747, MAR-APR 2005.
- [98] Xavier Daura, Wilfred F. Van Gunsteren, and Alan E. Mark. Folding-unfolding thermodynamics of a β -heptapeptide from equilibrium simulations. *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 34(3):269–280, 1999.
- [99] C. Oostenbrink, T. A. Soares, N. F. A. van der Vegt, and W. F. van Gunsteren. Validation of the 53a6 gromos force field. *Eur Biophys J*, 113(20):296–280, 2005.

- [100] Czeslaw Szmytkowski, Pawel Mozejko, Elzbieta Ptasinska-Denga, and Agnieszka Sabisz. Cross sections for electron scattering from furan molecules: Measurements and calculations. *PHYSICAL REVIEW A*, 82(3), 2010.
- [101] Vinícius Manzoni, Marcelo L Lyra, Rodrigo M Gester, Kaline Coutinho, and Sylvio Canuto. Study of the optical and magnetic properties of pyrimidine in water combining pcm and qm/mm methodologies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42):14023–14033, 2010.
- [102] Giseli M Moreira, Alessandra Souza Barbosa, Diego F Pastega, and Márcio HF Bettega. Low-energy electron scattering by carbon tetrachloride. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(3):035202, 2016.
- [103] Stuart W Staley and Jeffrey T Strnad. Calculation of the energies of π^* negative ion resonance states by the use of koopmans’ theorem. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(1):116–121, 1994.
- [104] SC Chu and PD Burrow. Dissociative attachment of electrons in the chloromethanes. *Chemical Physics Letters*, 172(1):17–22, 1990.
- [105] K Aflatooni and PD Burrow. Dissociative electron attachment in chlorofluoromethanes and the correlation with vertical attachment energies. *International Journal of Mass Spectrometry*, 205(1):149–161, 2001.
- [106] Liem X Dang. Computational study of ion binding to the liquid interface of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(40):10388–10394, 2002.
- [107] Carl L Winstead and Vincent McKoy. Local orbitals in electron scattering calculations. *The European Physical Journal D*, 70(5):1–5, 2016.
- [108] N. S. Szabo, A. ; Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [109] D. F. Pastega. *Espalhamento de elétrons por moléculas de acetona, acetaldeído e glicolaldeído*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [110] A. Giuliani. *Furan and some selected derivatives. A valence shell spectroscopy study by photon and electron impact method*. PhD thesis, Université de Liège, 2004.
- [111] DF Pastega, E Lange, J Ameixa, AS Barbosa, F Blanco, Gustavo García, MHF Bettega, P Limão-Vieira, and F Ferreira da Silva. Combined experimental and theoretical study on the differential elastic scattering cross sections for acetone by electron impact energy of 7.0–50 eV. *Physical Review A*, 93(3):032708, 2016.

-
- [112] MGP Homem, I Iga, LA da Silva, JR Ferraz, LE Machado, GLC de Souza, VAS da Mata, LM Brescansin, RR Lucchese, and M-T Lee. Theoretical and experimental investigation of electron collisions with acetone. *Physical Review A*, 92(3):032711, 2015.